

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ПОЛІШКО ІГОР ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 661.96:53.088.6;539.25:539.4

ДИСЕРТАЦІЯ
**СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ Ni-ZrO_2 ПАЛИВНОГО ЕЛЕКТРОДУ
КЕРАМІЧНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ**

Спеціальність 05.02.01 – «Матеріалознавство»

Технічні науки (13 Механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ **І.О. Полішко**
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Васильєв Олександр Дмитрович**, професор, доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник

Київ – 2025

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 питому 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. Це також 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, режими 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% H_2 -95%Ar, та кисень з повітря як окисник, демонструє на 50% вищі показники питомої потужності, в порівняння 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, 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, structural optimization, mechanical strength, electrical conductivity.

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. Vasylyiv, 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. Vasylyiv, V.Ya. Podhurska, O.P. Ostash, **I.O. Polishko**, E.M. Brodnikovs'kyi, 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, **І.О. 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. О. 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. Vasyliv, 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. Vasyliv, 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., Шматов Я.Ю., Бричевський М.М., Самелюк А.В., 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. Осташ 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-комірчанних 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., Lysunenko 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).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	13
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. АНОД КЕРАМІЧНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ, ТЕНДЕНЦІЇ ВДОСКОНАЛЕННЯ ЙОГО СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ	23
1.1 Принцип роботи керамічної паливної комірки	23
1.2 Основні функції аноду КПК, та вимоги до його матеріалу	26
1.3 Межі трьох фаз (МТФ)	29
1.4 Вдосконалення електричної провідності аноду КПК	33
1.5 Вдосконалення стабільності аноду КПК	37
1.6 Вибір керамічної складової аноду КПК	43
1.7 Вдосконалення пористості аноду КПК	47
1.8 Дво-шарові аноди КПК	56
1.9 Висновки до розділу 1 та постановка завдання дослідження	61
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	66
2.1 Вихідні матеріали	66
2.2 Методи дослідження	67
2.2.1 Дослідження структури	67
2.2.2 Дослідження пористості зразків	68
2.2.3 Дослідження міцності зразків методом двовісного згину	69
2.2.4 Дослідження електричної провідності зразків	70
2.2.5 Дослідження електричних властивостей КПК	71
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ 3,5YSZ-NiO АНОДУ-ПІДКЛАДКИ В ПРОЦЕСІ ЙОГО ВИГОТОВЛЕННЯ	76
3.1 Виготовлення композиційних зразків 3,5YSZ–NiO	76
3.2 Дослідження впливу вмісту пороутворювача на пористість композиційних зразків 3,5YSZ–NiO	78

3.3	Дослідження структури композиційних зразків 3,5YSZ–NiO	81
3.4	Вплив пористості композиційних зразків 3,5YSZ–NiO на їх міцність та електричну провідність до та після відновлення у водні	89
3.5	Висновки до розділу 3	95
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЗАМІНИ КЕРАМІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ АНОДУ НА РОЗШИРЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗОНИ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КПК		97
4.1	Виготовлення керамічних паливних комірок	97
4.2	Дослідження електричних властивостей та структури розроблених керамічних паливних комірок	98
4.3	Висновки до розділу 4	110
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ВИГОТОВЛЕНИХ З РОЗРОБЛЕНОГО ПОРОШКУ 8YSZ		112
5.1	Виготовлення керамічних зразків	113
5.2	Вплив температури спікання на пористість керамічних зразків 8YSZ	115
5.3	Вплив температури спікання на міцність керамічних зразків 8YSZ	116
5.4	Вплив температури спікання на іонну провідність керамічних зразків 8YSZ	118
5.5	Дослідження структури керамічних зразків 8YSZ	119
5.6	Висновки до розділу 6	122
РОЗДІЛ 6. ВІДПРАЦЮВАННЯ МЕТОДИКИ СТРІЧКОВОГО ЛИТТЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК		124
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ		143
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ		145

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

КПК – керамічна паливна комірка;

ZrO_2^c – діоксид цирконію, стабілізований у кубічній фазі;

3.5YSZ – діоксид цирконію, стабілізований 3,5-мол. % оксиду ітрію;

8YSZ – діоксид цирконію, стабілізований 8-мол. % оксиду ітрію;

10Sc1CeSZ – діоксид цирконію, стабілізований 10-мол. % оксиду скандію та 1-мол. % оксиду церію;

МТФ – межа трьох фаз;

ЕАМТФ – електрохімічно активна межа трьох фаз;

ВСТУП

Актуальність теми. 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, CO, 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 (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.

Окрім функції механічного носія КПК, анод забезпечує основне завдання паливно-комірчаного процесу, а саме: розбиття паливних молекул на складові та надання місця для взаємодії молекул палива з іонами кисню, що надходять з електроліту, має збирати електрони та надавати їм можливість виходу назовні. Очевидно, що анодний електрод має мати мережу наскрізних каналів пор, по яких у його осердя може подаватись 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. Робота виконана в рамках наукових досліджень ІПМ НАН України, а саме тем відомчого замовлення ІІІ-25-12(Ц) «Розроблення нового покоління керамічних стрічкових паливних комірок на керамічному та металокерамічному анодах для роботи при 600 °С»; ІІІ-10-16 "Дифузійні процеси в цирконієво-керамічних паливних комітках"; 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-комірчанних

технологій" проект "Керамічна паливна комірка для літальних апаратів"; II-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 електрода 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–3,5YSZ 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 3,5YSZ 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, 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 (Superprobe 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–3,5YSZ / 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 $74,3 \text{ МПа}$ і $0,935 \cdot 10^6 \text{ См/м}$, 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 ($2,75 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$), 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 $1,23 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$.

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 ZrO_2 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 плівкового 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 результатів дисертації. 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-комірчаних 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 21 науковій праці, із них 11 статей у фахових виданнях та збірниках наукових праць; 10 тез конференцій.

РОЗДІЛ 1 АНОД КЕРАМІЧНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ, ТЕНДЕНЦІЇ ВДОСКОНАЛЕННЯ ЙОГО СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ

1.1 Принцип роботи КПК, основні конфігурації

Керамічна паливна комірка (КПК) – це електрохімічний пристрій, який реалізує перетворення хімічної енергії палива в електричну та теплову енергію напряму, без проміжних етапів горіння [1, 2]. Одиниця КПК складається з щільного електроліту, який знаходиться між двома пористими електродами (анодом і катодом).

Найбільш поширеним електролітним матеріалом є діоксид цирконію, стабілізований у кубічній фазі (ZrO_2^c), що вирізняється високою іонною провідністю, а також механічною й хімічною стійкістю в окисному та відновному середовищі при температурах 600–1000 °C. Зазвичай стабілізацію ZrO_2 здійснюють оксидом ітрію (Y_2O_3), однак використання дорожчих оксидів скандію (Sc_2O_3) чи ітербію (Yb_2O_3) дозволяє досягти ще вищої іонної провідності [3–6]. Підвищення іонної провідності діоксиду цирконію зумовлюється введенням стабілізуючих домішок із нижчим ступенем окиснення металу порівняно з цирконієм, що сприяє утворенню кисневих вакансій, якими переміщуються іони кисню [3–6]. Завдяки високим робочим температурам (600–800 °C) та застосуванню керамічного електроліту, КПК мають низку суттєвих переваг порівняно з традиційними джерелами енергії та іншими видами паливних комірок, зокрема: найвищу ефективність роботи, високу надійність та гнучкість вибору палива (водень, CO, синтез-газ, вуглеводні) [7–11]. Їм не потрібні каталізатори з металів платинової групи, вони є безпечними при використанні і процес виробництва електрики є екологічно чистим.

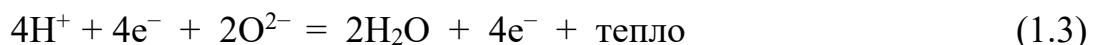
Принцип роботи КПК полягає у наступному. На катод подається кисень, який завдяки наявності квазі-вільних електронів зазнає процесу відновлення (1.1). Утворені іони кисню проходять через щільний електроліт (іонний провідник) у напрямку до анода. Переміщення іонів кисню від катода до анода крізь керамічний

електроліт зумовлене різницею парціального тиску кисню по обидва боки електроліту. До анода надходить паливо (водень, СО, синтез- газ, вуглеводні), який під дією каталізатора (металічного нікелю) дисоціює на атоми. Під час окиснення водню електрони вивільняються у зовнішнє електричне коло, де відбувається утворення води (1.2, 1.3). Ця реакція є екзотермічною. У результаті через зовнішнє коло протікає постійний електричний струм, і проходить пряме перетворення хімічної енергії в електричну. Виробництво електроенергії буде відбуватись поки паливо та кисень будуть подаватись на відповідні електроди.

Реакція на катоді:



Реакція на аноді:



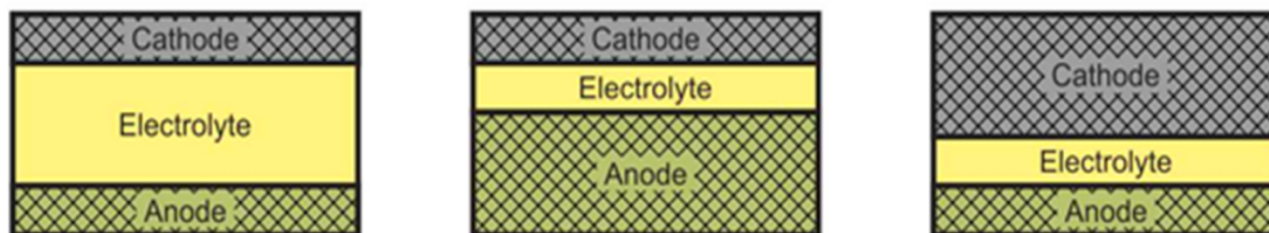
Загальна реакція КПК:



Хоча високі експлуатаційні температури і сприяють прискоренню процесу перетворення хімічної енергії в електричну та утворенню побічного тепла, вони все викликають швидку деградацію властивостей складових КПК та накладають жорсткі вимоги до матеріалів і технологій виготовлення складових КПК. Отже основною тенденцією в розвитку КПК є зниження робочої температури до 600 °С із збереженням їх високої продуктивності, що у свою чергу дозволить збільшити номенклатуру використовуваних матеріалів. Подолання їх, з матеріалознавчої точки зору, має відбуватися як через розроблення нових матеріалів, так і через структурну оптимізацію КПК в цілому [12].

За своєю конструкцією КПК поділяються на дві категорії: на трубчасті та плоскі. Трубчасті КПК складніші у виготовленні. Крім того, через структурні

недоліки вони демонструють нижчу питому потужність, у порівнянні з плоскими [13]. У свою чергу за конфігурацією розрізняють КПК на основі електроліту, аноду або катоду (рис. 1.1) [14].



а – на основі електроліту; б – на основі аноду; в – на основі катоду

Рисунок 1.1 – Конфігурації плоских КПК [14]

Зважаючи на тенденцію зниження робочих температур КПК, найбільш застосовуваною є конфігурація на основі аноду [14], в якій зменшення товщини електроліту та катоду дозволяє суттєво знизити їх омичний опір. Таким чином однією з вимог до анодного електроду є достатній рівень механічної міцності (~100 МПа) щоб забезпечити можливість нанесення інших складових на основі аноду, а також стабільність при роботі КПК [15].

1.2 Основні функції аноду КПК, та вимоги до його матеріалу

Окрім виконання ролі механічного носія, анод забезпечує основну функцію паливної комірки – розщеплення паливних молекул на складові частини, створення активних центрів для їх взаємодії з іонами кисню, що надходять через електроліт із повітря, а також збір електронів і передавання їх у зовнішнє електричне коло. Очевидно, що анодний електрод має мати мережу наскрізних каналів пор, по яких у його осердя може подаватись газоподібне паливо, а з його поверхні повинні відводитися назвні продукти реакції окиснення палива та надлишкове тепло.

Анод керамічної паливної комірки працює за високих температур та у відновному середовищі. Ці умови накладають вимоги до його матеріалу.

Насамперед, достатній рівень міцності (у випадку конфігурації КПК на основі аноду). Також, він має характеризуватися високою електро-каталітичною активністю до окиснення паливних газів. Важливо, щоб анод мав змішану, переважно електронну провідність, що забезпечує ефективне перенесення електронів. Наявність іонної провідності буде сприяти розширенню зони електрохімічної реакції окиснення палива. Сумісність коефіцієнтів теплового розширення та хімічна сумісність з матеріалом електроліту. Для забезпечення швидкого транспортування палива і відведення продуктів реакції назовні в структурі аноду має існувати відкрита, розгалужена і зв'язна пористість. Важливо також, щоб матеріал був універсальним щодо типу палива, легко виготовлявся та залишався економічно доцільним. Окрему увагу приділяють стійкості анода до науглецювання та осадження сірки, особливо у випадках використання вуглеводневих палив.

Видно, що матеріал аноду повинен відповідати низці вимог, які часто є взаємовиключними.

На початкових етапах розвитку керамічних паливних комірок для анодів використовували різноманітні матеріали: платину, перехідні метали (залізо, кобальт, нікель) та графіт [16–20]. Проте, жоден із них окремо не забезпечував необхідної стабільності й надійності під час роботи комірки. Платина, хоча й демонструє високу ефективність, є занадто дорогоцінним матеріалом. Залізо при робочих температурах легко окиснюється, що обмежує його використання. Кобальт характеризується кращою термічною стабільністю, проте також має високу вартість. Нікель відзначається найвищою електрохімічною активністю в реакціях окиснення водню [21, 22], а також є значно дешевшим порівняно з кобальтом і платиною, що робить його більш економічно вигідним анодним матеріалом.

Втім, окремо взятий нікель також має суттєві недоліки. Його порівняно низька температура плавлення (1455 °C) сприяє укрупненню частинок під час виготовлення аноду та експлуатації КПК. Крім того, нікель демонструє помітну невідповідність коефіцієнта теплового розширення (КТР) із традиційним

електролітним матеріалом YSZ [23–25]. Така несумісність може призводити до деградації експлуатаційних характеристик або навіть до руйнування комірки через утворення тріщин. Ще однією проблемою є висока схильність нікелевих анодів до науглецювання під час роботи на вуглеводневих паливах [26–28], що істотно знижує їхню стабільність та довговічність.

Іншою категорією матеріалів для аноду КПК є оксиди зі змішаною іонно-електронною провідністю, котрі особливо перспективні для подолання проблеми з науглецюванням при використанні вуглеводневих палив [29–32]. Дані оксиди мають структуру типу перовскит. В роботі [33] показано що матеріал $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1-x}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ є перспективним матеріалом, зокрема завдяки структурній стабільності у відновному середовищі. В більш складних системах $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{37.5}$, $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-x}$, вдається досягти кращої електрокаталітичної активності [34, 35].

Третя категорія анодів – це композиційні матеріали, у котрих роль електронної та іонної провідності виконують незалежно два різні матеріали. Вперше ідею використання композиційного матеріалу, що поєднує керамічну складову з матеріалу електроліту (ZrO_2°) та нікель, для виготовлення аноду КПК було висунуто Спесілом (США) у 1964 році [36]. В Ni-ZrO_2° аноді цирконій, по-перше покращує сумісність КТР з матеріалом електроліту, по-друге сприяє поглибленню реакційної зони вглиб аноду, і по-третє запобігає укрупненню частинок нікелю під час робочих температур КПК.

На сьогодні цей композит залишається найбільш поширеним матеріалом для анодів КПК [37–42], що пояснюється його відносною дешевизною, високою хімічною стабільністю та значною каталітичною активністю в реакціях окиснення водню й конверсії вуглеводневих палив [43].

Основними недоліками нікель-цирконієвих анодів є низька стабільність при окисно-відновних процесах (редокс), низька стійкість щодо отруєння сіркою, науглецюванню при використанні вуглеводневих палив, та укрупнення частинок нікелю після тривалої роботи КПК при високих температурах.

Так, було запропоновано використання міді (Cu) в якості альтернативи Ni в композиційних анодах КПК, з метою подолання проблем науглецювання [44, 45]. На відміну від нікелю, мідь не має каталітичної активності окиснення водню, і в керметі виконує роль виключно електронного провідника. Додавання певної кількості CeO_2 в аноди на основі міді забезпечує каталітичну активність [46-49].

Хоча в розробці альтернативних анодних матеріалів було досягнуто вражаючого прогресу, значні проблеми залишаються, зокрема через їх низьку каталітичну активність та електронну провідність. Деякі з оксидних матеріалів зі змішаною іонно-електронною провідністю, і деякі композитні металокераміки справді здаються привабливими для застосувань в якості анодів і придатними для роботи КПК безпосередньо на вуглеводневих паливах. Однак труднощами на сьогоднішній день є пошук матеріалу, який має каталітичну активність для окиснення H_2 і реформування метану, порівнянну з Ni, і електронну провідність, близьку до Ni. Оксидні матеріали зі змішаною провідністю недостатньо стійкі в умовах експлуатації. Склад і мікроструктура цих нових анодів потребують подальшої оптимізації, щоб покращити їхні електрохімічні характеристики. Суттєвим недоліком анодів на основі міді, є низька температура плавлення Cu_2O (1235 °C) і CuO (1326 °C), що ускладнює традиційний процес спікання котрий використовується для анодів (при 1400 °C). А також низька температура плавлення самої міді (1083 °C), що призводить до погіршення мікроструктури під час практичної експлуатації та є найбільш критичною проблемою, яка ставить під сумнів практичне застосування Cu/CeO₂/YSZ анодів КПК.

Таким чином, незважаючи на існування багатьох альтернативних анодних матеріалів, навіть сьогодні нікель-цирконієвий кермет залишається найбільш використовуваним матеріалом аноду КПК.

1.3 Межі трьох фаз (МТФ)

Відомо, що проходження електрохімічної реакції окиснення палива відбувається лише на межах трьох фаз (МТФ) – місцях, де іонний провідник,

електронний провідник (каталізатор) та пора зустрічаються [44, 50-52]. Схематично, МТФ зображено на рисунку 1.2 [44].

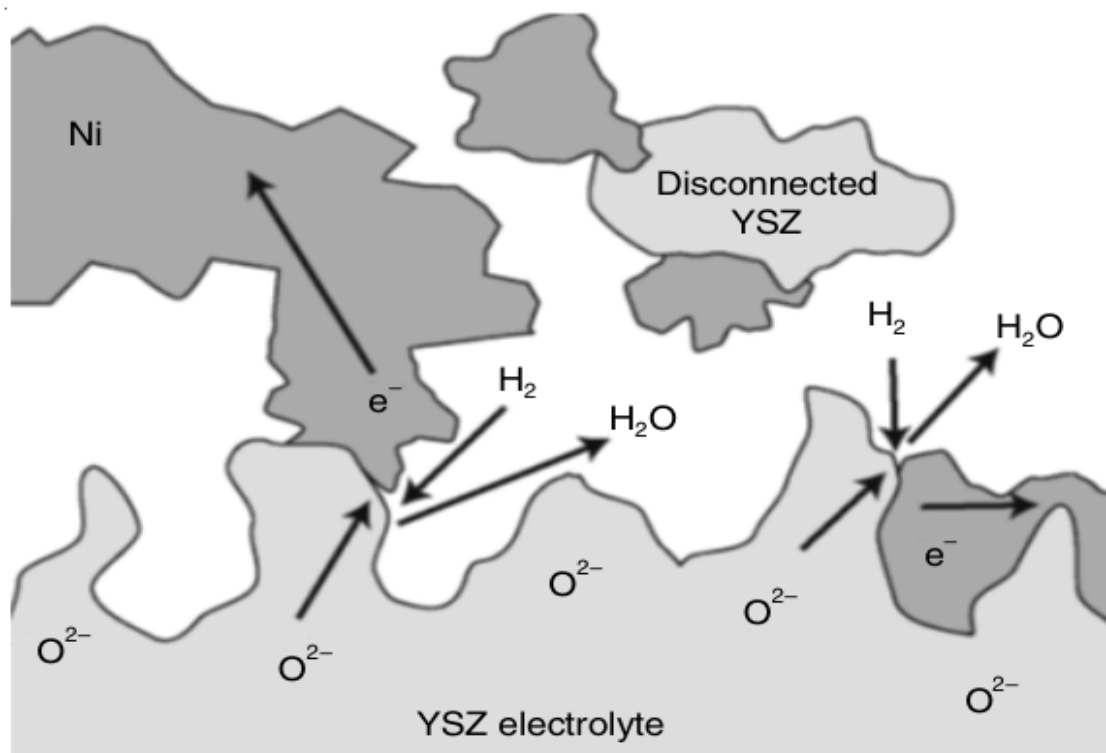


Рисунок 1.2 – Схематичне зображення межі трьох фаз (МТФ) [44]

Водень (H_2), котрий має бути окиснений до H^+ , дифундує крізь відкриті пори аноду та реагує із O^{2-} для утворення води. Місце МТФ, де відбудеться електрохімічна реакція між O^{2-} і H^+ і утвориться вода – залежить від використовуваного матеріалу. У випадку, коли матеріал аноду демонструє виключно електронну провідність – ефективна зона електрохімічної реакції обмежується лише межею поділу анод-електроліт. При використанні матеріалів зі змішаною іонно-електронною провідністю у відновному середовищі аноду стрімко збільшується зона електрохімічної реакції вглиб аноду [38]. У композиційних анодах, де функцію електронного та іонного провідника забезпечують окремі матеріали, електрохімічна реакція буде відбуватись у всіх ділянках, де буде поєднання обох провідників і пори.

Для підвищення ефективності анода та зменшення його активаційної поляризації необхідно забезпечити безперервний контакт між усіма МТФ. Лише поєднані МТФ стають електрохімічно активними. Реакція окиснення палива не відбувається, якщо порушується цілісність хоча б однієї з фаз, зокрема: іони кисню, що надходять з електроліту, не можуть дістатися до місця реакції; молекули газоподібного палива не надходять у реакційну зону; відсутнє відведення електронів через ізольованість нікелю. Отже, порушення безперервності хоча б однієї з фаз унеможливорює перебіг реакції окиснення палива.

Вважається [53-58], що кількість поєднаних МТФ є прямим показником електрохімічних характеристик аноду, хоча це не єдиний фактор, який визначає продуктивність.

В роботі [59] за допомогою FIB-SEM методу було досліджено мікроструктуру Ni-YSZ аноду, із послідовним комп'ютерним 3D моделюванням для оцінювання зв'язності МТФ.

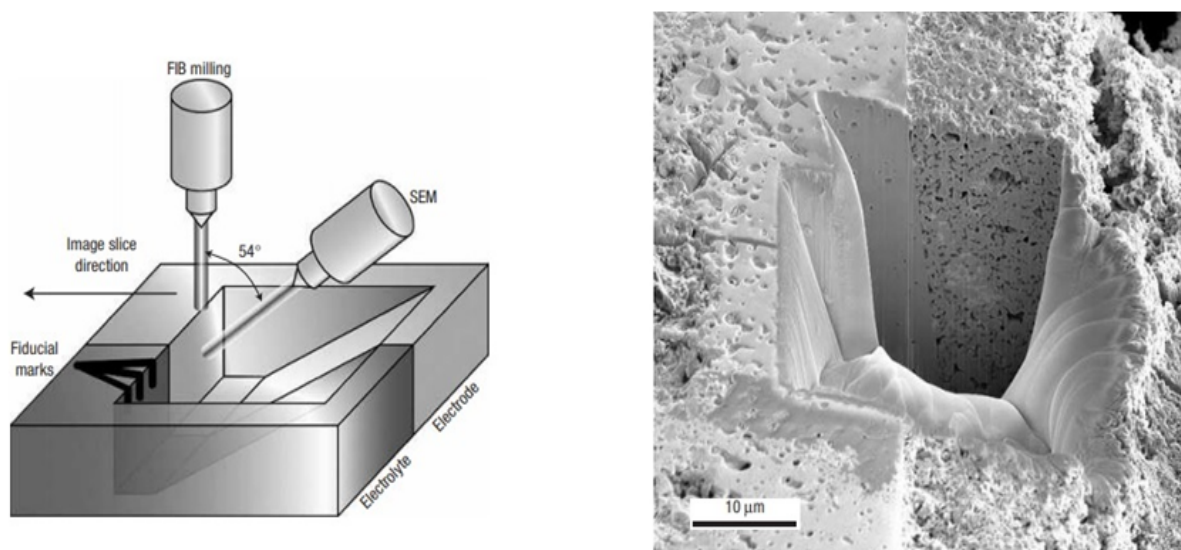


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення методу FIB-SEM [59]

Тонка (~50 нм) ділянка видаляються з відкритої поверхні за допомогою FIB (focused ion beam), після чого виконується SEM-зображення поверхні, і процес повторюється, щоб отримати серію послідовних SEM-зображень. Далі, серія 2D SEM зображень збирається у 3D модель за допомогою моделювання (рис. 1.4).

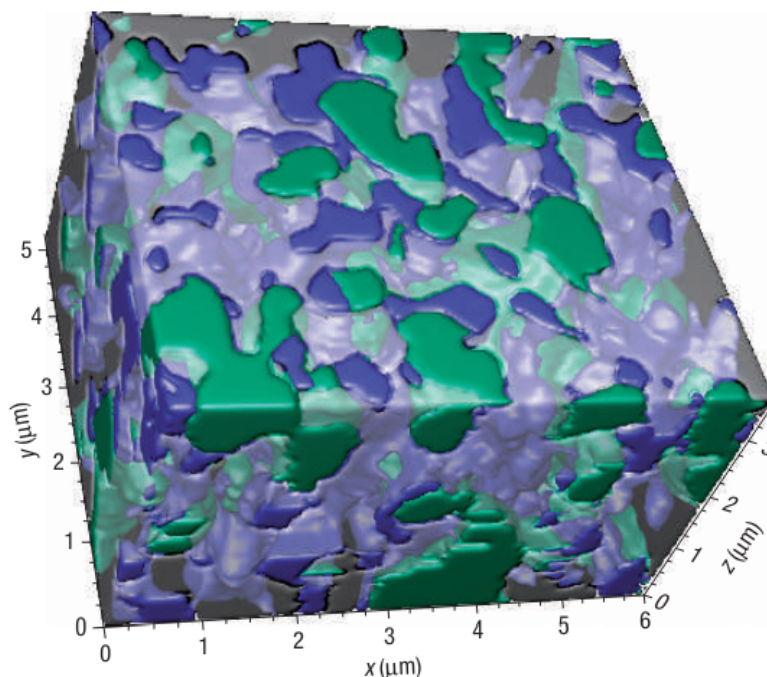


Рисунок 1.4 – 3D відображення мікроструктури аноду отримане комп'ютерним моделюванням результатів FIB-SEM дослідження [59]

Авторами [59] було розроблено алгоритм ідентифікації поєднаних МТФ. Так, на рисунку 1.5 різними кольорами показані окремо поєднані ділянки МТФ. Кожен колір представляє набір безперервних МТФ. Більша частина довжини МТФ (63%) з'єднана (пофарбована в білий/сірий колір). Решта довжини складається з коротших, роз'єднаних сегментів МТФ (що мають кольори, відмінні від білого/сірого). Частина з них може бути з'єднана з більшими сегментами, що існують за межами об'єму досліджуваної ділянки. Однак значна частка (19%) МТФ не контактує і є непоєднаними, а отже не приймають участі в електрохімічній реакції [59].

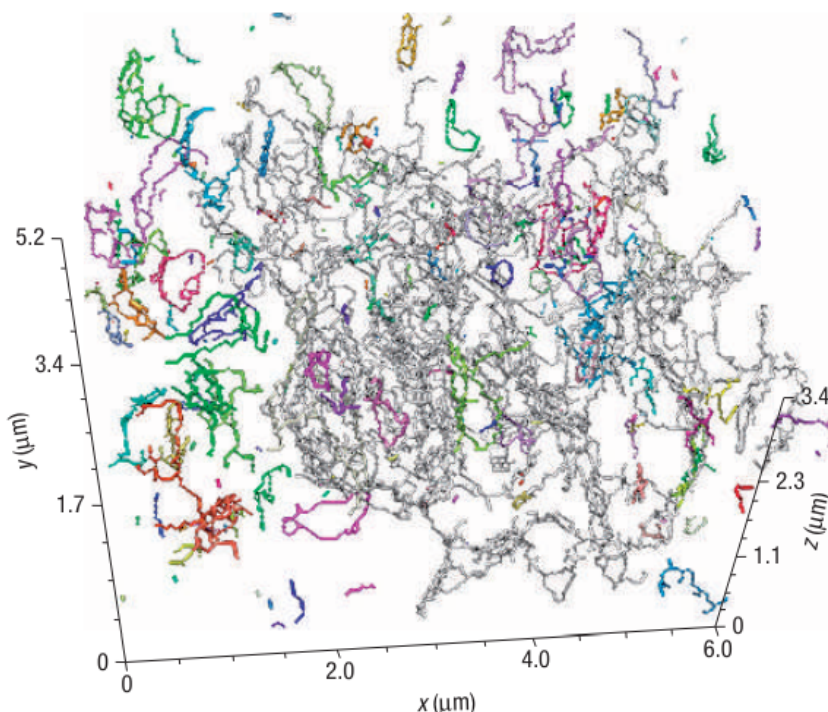


Рисунок 1.5 – 3D мапінг меж трьох фаз у структурі аноду [59]

Кількість МТФ, електрохімічно активних МТФ, і різниця між ними залежать від складу, розміру і форми частинок, а також співвідношення за розміром між складовими композиційного аноду.

З мікроструктурних моделювань, було встановлено що при використанні рівнорозмірних частинок Ni та YSZ, зміна кількості МТФ, як функції від вмісту Ni, має максимум при однаковому вмісті Ni та YSZ (50:50). Асиметрична крива була отримана для частинок неоднакового розміру з оптимальним зміщенням об'єму до більшої об'ємної частки для частинок Ni більшого розміру, в порівнянні з цирконієм [60-62]. Крім того, мікроструктурне моделювання також передбачає значне зменшення довжини електрохімічно активних МТФ в композиті, з вмістом Ni нижче порогу перколяції [63, 64]. Проте експериментальна кількісна оцінка виявила найвищу щільність МТФ при об'ємній частці Ni на рівні 34 об.%, де різниця між МТФ та ЕАМТФ також була низькою. При вищих об'ємних % Ni, хоча різниця між МТФ та ЕАМТФ стає нижчою, їх фактична кількість зменшується [65].

Максимальна кількість ЕАМТФ, що спостерігається при меншій об'ємній частці Ni, може бути пов'язаний з меншим розміром частинок Ni, в порівнянні з цирконієм.

З наведеного вище видно, що при розробленні аноду слід ретельно враховувати фактори, що визначають його структуру, і відповідно властивості.

Зазвичай, композиційний нікель-цирконієві аноди виготовляють з суміші порошків NiO та YSZ. В роботах [66, 67] авторами було показано, що використання оксиду нікелю, замість його металу, підвищує його ефективність і тривалість роботи. Під час першого запуску паливної комірки NiO відновлюється до металевого нікелю, формуючи активну структуру. Також, як вже зазначалось раніше, нікель має порівняно низьку температуру плавлення (1455°C), в той час як його оксид 1955°C . Таким чином використання NiO спрощує процес виготовлення композиційних анодів, а також дає можливість проводити спікання в атмосфері повітря.

1.4 Вдосконалення електричної провідності аноду КПК

Важливим фактором, котрий має бути оптимізований в аноді – це його електропровідність, оскільки низькі значення останньої призводять до омичної поляризації. Електропровідність Ni–YSZ кермету залежить від вмісту нікелю. Провідність кермету як функція вмісту нікелю має S-подібний характер кривої та описується перколяційною теорією (рисунок 1.6) [68].

Перколяційний поріг електропровідності лежить в межах вмісту 30 об.% нікелю. Нижче цього порогу електропровідність кермету є низькою, імовірно через відсутність зв'язності металевих частинок. Вважається, що перколяційний поріг залежить від таких факторів як: пористість, розмір та розподіл пор, а також розміру вихідних матеріалів.

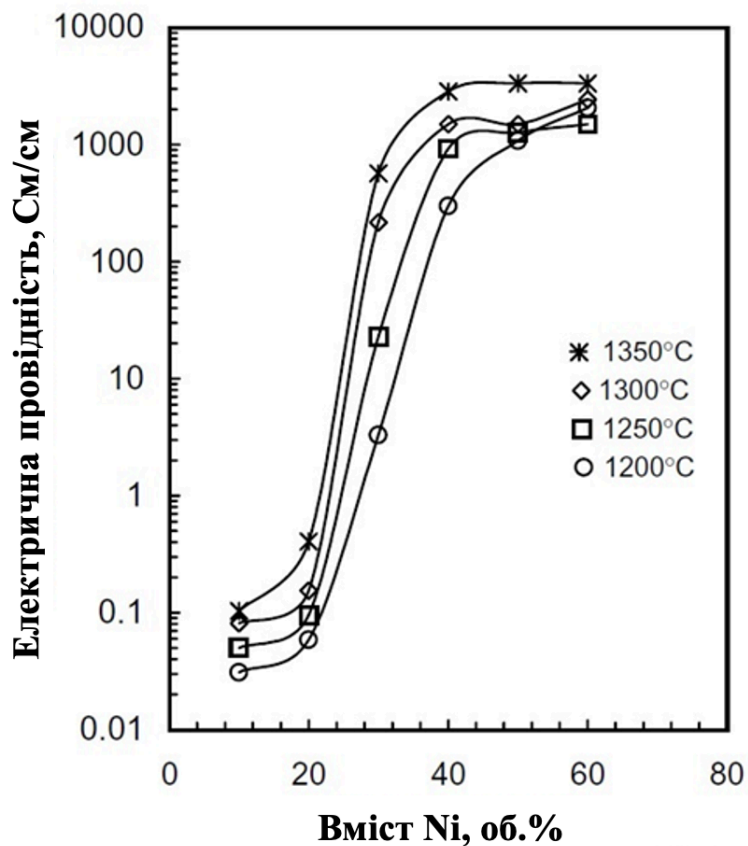


Рисунок 1.6 – Залежність електричної провідності нікель-цирконієвих анодів, спечених при різних температурах, від вмісту Ni при температурі 1000 °С [68]

Підвищення температури спікання призводить до зростання електропровідності анодного матеріалу (зменшення перколяційного порогу вмісту нікелю), що зумовлено зниженням пористості та покращенням контактів між нікелевими частинками [68, 69]. Результати досліджень [70] свідчать, що перколяційний поріг може зміщуватись у бік зниження вмісту Ni при варіюванні розмірів цирконію, а також застосуванні порошку нікелю вкритого графітом (рис. 1.7).

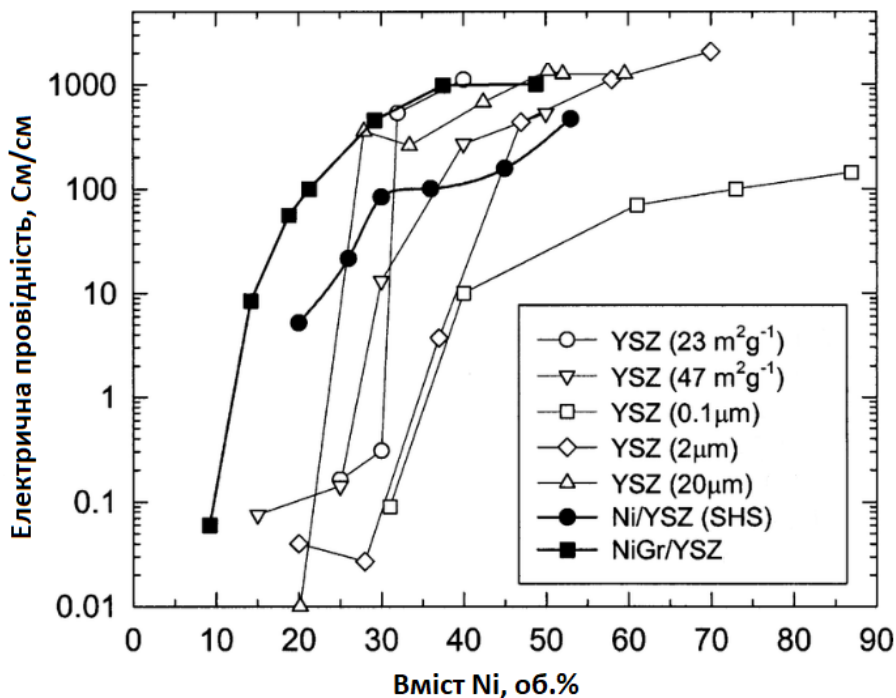


Рисунок 1.7 – Залежність електричної провідності нікель-цирконієвих анодів виготовлених з різних за морфологією порошків цирконію, від вмісту нікелю [70]

Вплив розміру частинок на розподіл фаз і перколяційний поріг є несуттєвим у разі відносно малої різниці у розмірах частинок (менше одного порядку).

В іншій роботі [71] використовували порошки 8YSZ та NiO з різними морфологічними особливостями, зокрема грубі та дрібні частинки для обох порошків, в різних комбінаціях: грубі частинки 8YSZ разом з дрібними NiO, дрібні частинки для обох порошків, та дрібні частинки 8YSZ разом з грубими NiO (рис. 1.8). Корегування співвідношень за розміром, як і зазначалось раніше, впливає зокрема на значення електропровідності сформованого кермету. Крім того, в роботі використовували різну кількість пороутворювача (вуглецю).

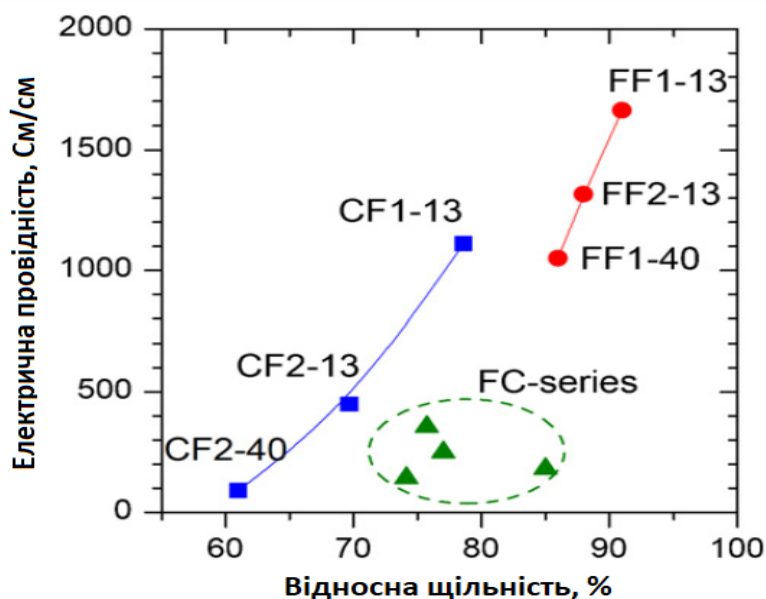


Рисунок 1.8 – Залежність електричної провідності нікель-цирконієвих анодів від їх відносної щільності [71]

Умовні позначення в роботі: CF – грубі частинки 8YSZ та дрібні частинки NiO, FF – дрібні частинки 8YSZ та дрібні частинки NiO, FC – дрібні частинки 8YSZ та грубі частинки NiO. Цифра в кінці означає об’ємний вміст пороутворювача.

Відомо, що дрібні частинки схильні до утворення кластерів навколо великих частинок. Відповідно, якщо розмір частинок нікелю менший, ніж у цирконію, можна очікувати підвищену електропровідність кермету Ni–YSZ. І навпаки, коли частинки YSZ дрібніші за NiO, електропровідність знижується, оскільки менші частинки цирконію будуть ізолювати більші частинки нікелю. Хоча з іншого боку, це буде сприяти вищим значенням механічної міцності. В роботах [72-74] автори проводили попередній відпал порошків YSZ з метою забезпечення кращої електропровідності, за рахунок збільшення співвідношень за розміром між порошками цирконію та нікелю.

У дослідженні [69] встановлено, що підвищення температури відновлення сприяє зростанню електропровідності матеріалу. Це явище пов’язують із формуванням більш розвиненої нікелевої мережі за вищих температур, що відбувається внаслідок перерозподілу свіжоутвореного металевого нікелю з високою поверхневою активністю.

Важливим фактором, котрий слід також враховувати, особливо у конфігурації КПК з анодом носієм – це значення усадки нікель цирконієвого композиту. З рисунку 1.9 [75] видно, що порошок YSZ краще ущільнюється, в порівнянні з NiO, або композитом NiO-YSZ.

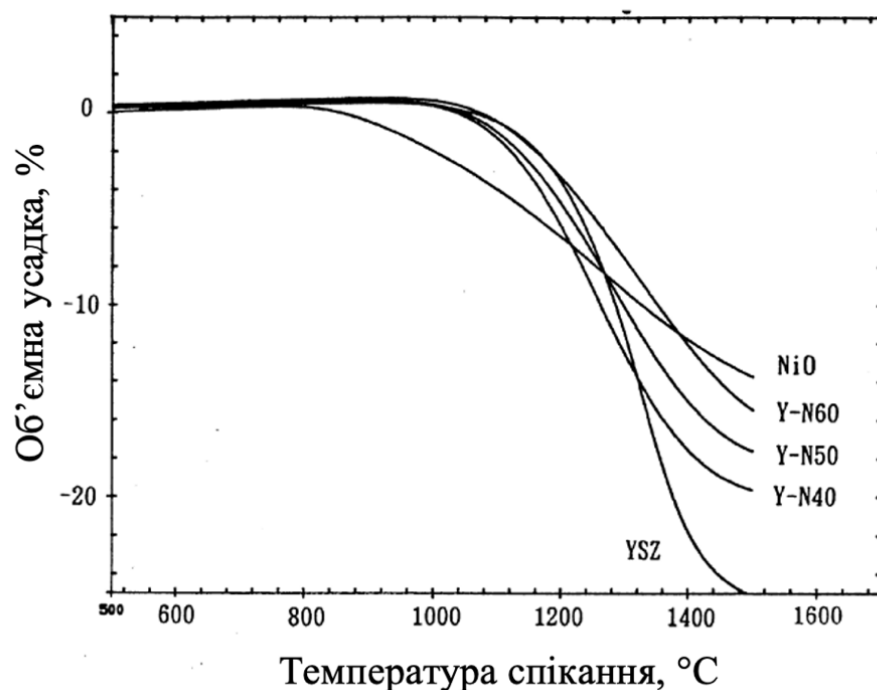


Рисунок 1.9 – Залежність усадки оксиду нікелю та нікель-цирконієвих композитів з різним вмістом нікелю від температури спікання [75]

Усадка NiO при спіканні починається при нижчих температурах (~ 900 °C). Видно, значення усадки композитів в значній мірі залежать від вмісту в них NiO. Збільшення кількості оксиду нікелю в композитах призводить до зменшення їх усадки. Проте, слід також зазначити, що вміст NiO не впливає на температуру початку ущільнення, а отже вона визначається виключно особливостями спікання використовуваного порошку цирконію [75].

1.5 Вдосконалення стабільності аноду КПК

Однією з основних проблем нікель-цирконієвих анодів є їхня низька стійкість до окисно-відновного (редокс) циклування. За умови постійної подачі водню анод

перебуває у відновленому стані, а нікель зберігається у металевій формі. Проте, у разі переривання подачі палива або проникнення кисню – наприклад, через витоки чи недосконале ущільнення – в анодну зону починають надходити іони кисню з електроліту. У таких умовах металевий Ni буде окиснюватись до NiO, що супроводжується збільшенням об'єму матеріалу. Після відновлення подачі водню NiO знову відновлюється до Ni, але початкова мікроструктура аноду вже не відновлюється повністю. Цей повторюваний процес відновлення та окиснення і називають редокс-цикуванням. Під час тривалої експлуатації КПК нікель-цирконієвий анод зазнає багатьох таких циклів, що поступово може призводити до деградації його структури та властивостей.

Як вже описувалось, процес перетворення NiO в Ni в композиті супроводжується збільшенням його пористості. Разом із тим відбувається і зменшення міцності [76]. Так, з рисунку 1.10 видно що у випадку нікель-цирконієвого композиту з 40-мас.% нікелю міцність після відновлення зменшується з 130 до 115 МПа.

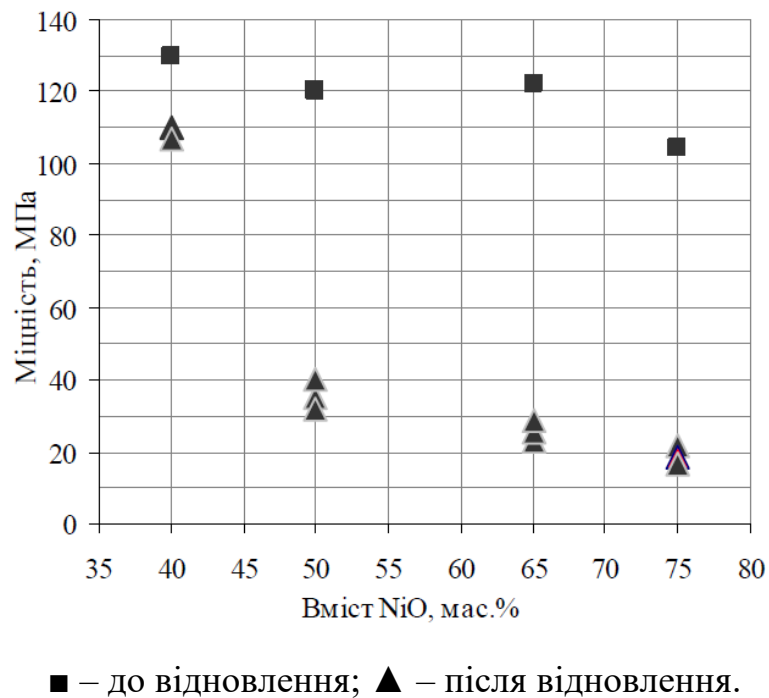


Рисунок 1.10 – Залежність механічної міцності нікель-цирконієвого композиту до та після відновлення нікелю, від вмісту NiO [76]

Відмічається, що збільшення вмісту нікелю в композиті до 50-мас.% і більше призводить до стрімкого зменшення міцності після відновлення. Це, імовірно, пояснюється порушенням зв'язності контакту між частинками цирконію через більшу кількість нікелю в композиті.

В роботі [77] показано, що зміни об'єму, що відбуваються під час послідовних окисно-відновних циклів, є шкідливими для суцільності анода та всієї КПК, оскільки можуть викликати розтріскування. Було висловлено припущення, що одночасно з відновленням відбуваються коалесценція частинок Ni, що призводить до утворення сітки більш грубих частинок в аноді, який до цього мав дуже тонкий розподіл нікелю в діоксиду цирконію [77]. У таких випадках локальні зміни об'єму при повторному окисненні будуть занадто великими, що може призводити навіть до руйнування КПК [77, 78].

В роботі [79] показано, що аноди спечені при нижчих температурах демонструють кращу стабільність після кількох окисно-відновних циклів. Тріщини, що утворюються в зразках спечених за більших температур можуть бути пов'язані із меншою пористістю і неможливістю вмістити зміни об'єму при повторному окисненні нікелю.

Проте, зниження температури спікання аноду, з метою покращення його окисно-відновної стабільності не є прийнятим методом, особливо в конфігурації КПК з анодом носієм. Оскільки в даному випадку електроліт залишатиметься не спеченим [80, 81].

Також в роботах [82, 83] показано що вища пористість композитів сприяє кращій стабільності змін об'єму після окисно-відновного циклу. В іншій роботі [84] запропоновано, що мікроструктура аноду що містить мікро- та макро-пори є оптимальною для стійкості при змінах об'єму через окисно-відновне циклування.

Різний рівень змін об'ємів у різних статтях за однакових умов проведення експериментів може бути поясненим різною мікроструктурою анодів. Оптимізація складу і мікроструктури аноду є важливим для підвищення стабільності після окисно-відновного циклування.

Дослідження, що стосуються впливу розміру частинок на розширення анода, показало, що розмір частинок NiO та співвідношення між розмірами частинок оксиду нікелю та діоксиду цирконію є основними вирішальними факторами, що впливають на рівень розширення анода при редокс-циклуванні [80]. Показано, що нікель-цирконієві композити, в котрих вихідні частинки NiO є меншими порівняно з частинками YSZ мають кращу окисно-відновну стабільність [80].

Крім того, «окисно-відновний цикл» має значний вплив і на електричну провідність нікель-цирконієвого композиту через явище коалесценції та розриву зв'язку між частинками нікелю, що призводить до зниження його провідності. В деяких випадках зменшення електропровідності навіть більше ніж на 50% після кількох циклів [85-88]. Але, в літературі також зустрічаються роботи, в яких показано що за рахунок окисно-відновного циклування можливо покращувати значення електропровідності і навіть міцності нікель-цирконієвих керметів. Так, в роботі [89] було показано збільшення електричної провідності Ni-YSZ кермету з 1000 См/см до 2000 См/см за рахунок повторного окиснення при 600 °C з подальшим відновлення та витримкою при певній температурі. При цьому таке окисно-відновне циклування при 850 °C не призвело до збільшення електропровідності. Авторами роботи [90] встановлено, що проведення окисно-відновного циклування при 600 °C, яке включає нагрівання зразків у вакуумі або інертному середовищі до заданої температури, подальше відновлення у воднево-вмісній атмосфері та проміжне вакуумування між півциклами, сприяє оптимізації структури й фізико-механічних характеристик анодів типу 10Sc1CeSZ–NiO і 8YSZ–NiO. Порівняно з одноразовим відновленням у воднево-вмісному середовищі, п'ять циклів redox-обробки призводять до подрібнення зерен матеріалу, що, у свою чергу, забезпечує зростання міцності в 1.3–2 рази та підвищення електропровідності у 2.3–2.8 рази. Автори також відзначають, що вплив циклування істотно залежить від температури: при 800–1000 °C спостерігається зниження міцності керметів типу 10Sc1CeSZ–Ni та 8YSZ–Ni, тоді як при 600–650 °C, навпаки, вона може підвищуватись.

Хоча, з одного боку збільшення вмісту нікелю і сприяє збільшенню електропровідності та каталітичної активності композиційного нікель-цирконієвого аноду, з іншого, це негативно впливає на сумісність КТР з електролітом, разом із стабільністю аноду при роботі КПК через можливі структурні зміни. Актуальним питанням є пошук можливостей зниження вмісту нікелю в аноді. Але, вміст нікелю не може бути зменшений нижче перколяційного порогу, оскільки це спричинить зниження електропровідності та каталітичної активності, і як результат ефективності роботи аноду, і всієї КПК.

Наявні роботи [91-100], в яких проводились спроби вдосконалення розподілу нікелю в композиційних анодах, зокрема хімічними методами співосадження, плакування, золь-гель та іншими, що може сприяти зниженню перколяційного порогу вмісту нікелю навіть до 20-об.%. Однак слід зазначити, що під час аналізу структури анодів [100] було встановлено: частинки цирконію покриті нікелем і фактично ізольовані одна від одної. У результаті порушується зв'язність керамічного остову на основі ZrO_2 в аноді, що може спричиняти деградацію його структури під час експлуатації КПК [101]. Зв'язність частинок ZrO_2 в аноді КПК забезпечує не тільки його структурну стабільність, але і його міцність. Випадково розташовані частинки нікелю між частинками цирконію призводять до зниження рівня міцності аноду.

Перспективним підходом до виготовлення анодів є остовний метод [102–104], за якого спочатку формується високопористий цирконієво-керамічний остов, який потім просочують солями нікелю ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Така технологія забезпечує більш рівномірне розподілення нікелю в структурі аноду, що дозволяє зменшити його загальний вміст без втрати електропровідності. Крім того, механічна міцність подібних анодів визначається саме керамічним остовом і має залишатись стабільною навіть після відновлення нікелю [102]. Недоліками даного методу виготовлення анодів є його багатостадійність.

Крім того, актуальним залишається питання збільшення міцності та іонної провідності аноду через вдосконалення його керамічної складової.

1.6 Вибір керамічної складової аноду КПК

Чистий діоксид цирконію характеризується поліморфними перетвореннями [105, 106]. Моноклінна фаза (M-ZrO₂) існує при температурах нижче 1170 °С, тетрагональна (Т-ZrO₂) існує в інтервалі температур 2370-1170 °С, і кубічна (С-ZrO₂) існує в інтервалі 2370-2706 °С. Фазовий перехід супроводжується змінами об'єму матеріалу, і в результаті може викликати руйнування зразків.

Стабілізація діоксиду цирконію елементами Y₂O₃, Sc₂O₃, CeO₂ запобігає неконтрольованим фазовим перетворенням в діоксиді цирконію [1, 107-111]. Дані матеріали вважаються твердими розчинами заміщення на основі ZrO₂. На рис. 1.11 наведено діаграму стану системи ZrO₂ – Y₂O₃ [112, 113].

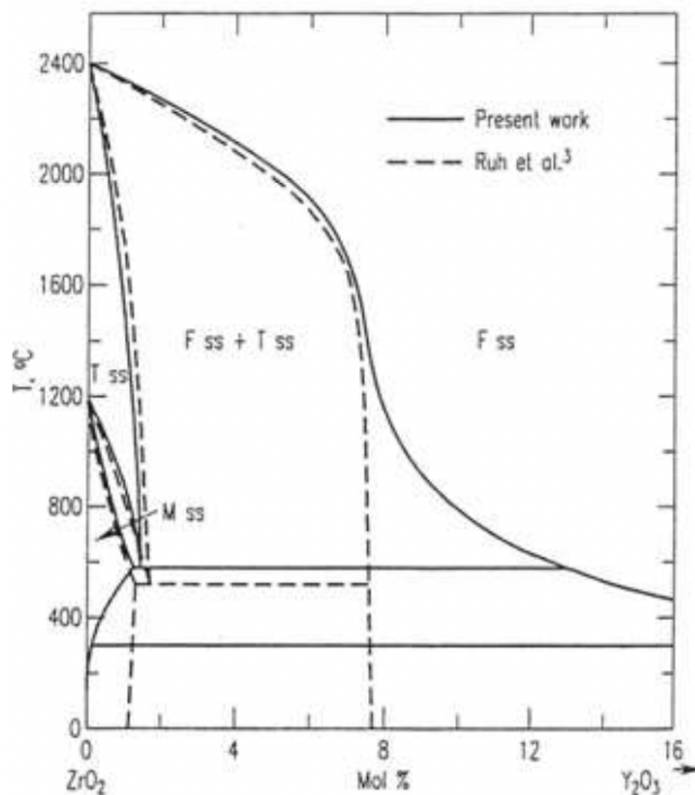


Рисунок 1.11 – Фрагмент діаграми стану системи ZrO₂ – Y₂O₃ [112, 113]

Міцність цирконієвої кераміки значною мірою залежить від типу та кількості стабілізуючої добавки [1]. У таблиці 1.1 подано порівняльні характеристики властивостей найбільш застосовуваних. Також, як вже зазначалось вище, додавання

стабілізуючої домішки, метал якої має нижчий ступінь окиснення, ніж цирконій, підвищує іонну провідність діоксиду цирконію. Це зумовлено утворенням кисневих вакансій, які слугують шляхами для міграції іонів кисню [3-6].

Таблиця 1.1 – Властивості матеріалів на основі діоксиду цирконію [1]

Матеріал	Кристалічна структура	Міцність при вигині, МПа
3YSZ	Тетрагольна (Т)	1200
8YSZ	Кубічна (F)	230
8ScSZ	Кубічна (F)	270
11ScSZ	Кубічна (F)	255

Висока іонна провідність є однією з ключових вимог до анодного матеріалу, адже вона забезпечує розширення реакційної зони від межі електроліт/анод углиб анодного шару. Для досягнення цього до діоксиду цирконію зазвичай вводять 8–10,5 мол.% оксиду ітрію (Y_2O_3), що дозволяє повністю стабілізувати кубічну фазу та отримати максимальну іонну провідність [4]. При стабілізації діоксиду цирконію Sc_2O_3 вміст стабілізуючої добавки лежить в тих же межах – 8-10 мол. % [114].

Вищий рівень іонної провідності для цирконію стабілізованого оксидом скандію (ScSZ) в порівнянні з YSZ пояснюється різницею в іонних радіусах стабілізаторів [115]. Вплив іонного радіусу стабілізатора на іонну провідність та енергію активації діоксиду цирконію показано на рисунку 1.12 [115]. Видно, що іонний радіус ітрію $\sim 1,03 \text{ \AA}$, в той час як у скандію $\sim 0,87 \text{ \AA}$, що є досить близьким до іонного радіуса цирконію - $\sim 0,82 \text{ \AA}$. Вважається, що саме близькість іонних радіусів стабілізатора з цирконієм є критерієм високого рівня іонної провідності [115].

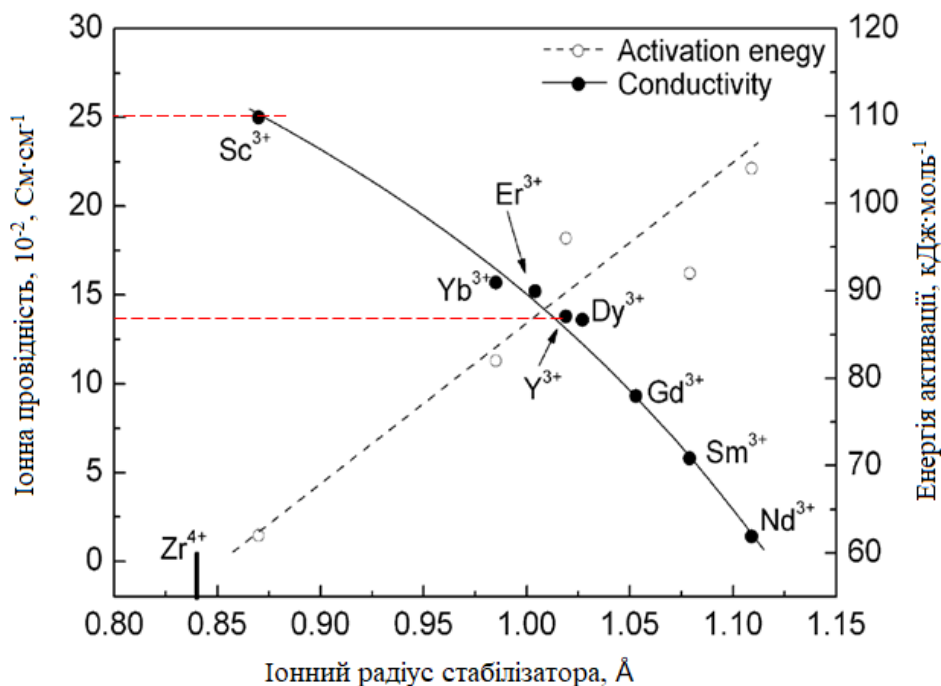


Рисунок 1.12 – Вплив іонного радіусу стабілізатора на іонну провідність та енергію активації діоксиду цирконію [115]

Відомо, що конструкційна цирконієва кераміка, так звана “керамічна сталь” з міцністю 1 ГПа і більше, створюється з порошків частково стабілізованого двооксиду цирконію, що забезпечується введенням у двооксид цирконію 3-3,5 мол.% оксиду ітрію, в результаті дії трансформаційного зміцнення [107, 116]. Недоліком 3,5YSZ є нижча, порівняно з 8YSZ та 10Sc1CeSZ, іонно-киснева провідність, що може зменшувати реакційну зону взаємодії кисню та складових палива у товщі анодного електроду. Через це реакції окиснення палива найактивніше будуть відбуватися на межі поділу анод/електроліт [13, 44, 50-52]. Але, вища міцність 3,5YSZ може дозволити зберегти достатній, як для аноду-носія, рівень міцності, разом зі збільшенням його пористості та зменшенні товщини. Так, в роботі [117] авторами показано що у випадку використання 3YSZ як електроліту КПК його товщина може бути зменшена вдвічі, зберігаючи міцність на рівні традиційного 8YSZ.

Двоокис церію (CeO_2) може слугувати ефективною керамічною складовою анодного матеріалу в КПК. Подібно до діоксиду цирконію, він має структуру типу

флюориту, однак вирізняється здатністю активно відновлюватися у водневому середовищі [115]. При температурах понад 600 °C у водневій атмосфері атоми кисню залишають ґратку CeO_2 , залишаючи по два електрони, що локалізуються на f-рівнях сусідніх іонів церію. У результаті цього іони Ce^{4+} переходять у стан Ce^{3+} , а в структурі з'являються кисневі вакансії, необхідні для іонного перенесення кисню. Кисень поступово дифундує від об'єму кристалу до його поверхні, що відповідає руху кисневих вакансій у зворотному напрямку – до внутрішніх шарів. Електрони, у свою чергу, мігрують разом із вакансіями та концентруються поблизу них. Таким чином, електронна провідність у матеріалі виникає внаслідок утворення іонів Ce^{3+} за межами кристалічної решітки. Здатність CeO_2 поєднувати іонну та електронну провідність за умов роботи аноду сприяє розширенню активної зони електрохімічної реакційної, що має позитивно впливати на загальну ефективність паливної комірки.

Матеріали на основі системи $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ можуть проявляти як чисто іонну, так і змішану іонно-електронну провідність, залежно від співвідношення стабілізуючих домішок (Y_2O_3 та CeO_2). Такі композиції є особливо перспективними для використання в анодному електроді КПК, оскільки вони добре узгоджуються за хімічними та механічними властивостями з традиційними цирконієво-оксидними електролітами [118, 119]. Зі збільшенням частки CeO_2 у матеріалах цієї системи підвищується внесок електронної провідності під час роботи аноду [120]. Крім того, зміна кількості та співвідношення стабілізаторів дозволяє цілеспрямовано регулювати фазовий склад, а отже – і електричні та механічні властивості матеріалів.

Таким чином, показано що актуальним завданням залишається пошук нових, та вдосконалення існуючих матеріалів керамічної складової нікель-цирконієвого аноду, оскільки це може сприяти поширенню реакційної зони вглиб аноду для покращення ефективності його роботи, а також підвищити його міцність та надійність.

1.7 Вдосконалення пористості аноду КПК

Варто зазначити, що для ефективної роботи анода недостатньо забезпечити лише високий рівень електропровідності та міцності, анод також має містити оптимальний рівень пористості, який забезпечить швидке надходження палива до зони реакції та своєчасне відведення продуктів реакції назовні. Окрім загального рівня пористості, на роботу нікель-цирконієвого анода суттєво впливають характеристики його порової структури — тип пор (відкриті чи закриті), їх форма, розмір, розподіл і ступінь зв'язності. Ці параметри визначають умови транспорту газу, а отже — і поляризаційні втрати анода. Якщо МТФ не поєднані між собою через відкриті пори, вони стають електрохімічно неактивними.

Закриті пори не беруть участі в доставці газу до реакційної зони й водночас зменшують кількість електрохімічно активних фаз, що негативно позначається на ефективності процесу. Великі пори, навпаки, покращують подачу палива, але скорочують протяжність зон порушуючи зв'язність нікелевої та цирконієвої фаз. Занадто дрібні пори ускладнюють транспортування палива та відведення продуктів окиснення, сповільнюючи реакцію, хоча практично не впливають на міцність і електропровідність матеріалу.

Отже, для досягнення високої продуктивності аноду необхідно забезпечити оптимальний баланс між кількістю, розміром і просторовою організацією пор у його структурі.

В літературі наявні роботи, в яких показано як зміна пористості аноду впливає на загальну ефективність роботи КПК. Так, в роботі [121] показано, що КПК з NiO/YSZ анодом, демонструє питому потужність $1,4 \text{ Вт/см}^2$ при пористості 31%, в той час як при пористості аноду 37% питома потужність складала вже $1,5 \text{ Вт/см}^2$. З аналізу даних отриманих за допомогою імпедансної спектроскопії було встановлено що поляризаційний опір для КПК складав $0.39 \text{ }\Omega/\text{см}^2$, та $0.21 \text{ }\Omega/\text{см}^2$ при пористості анодів 31% та 37%, відповідно. В іншій роботі [122] показано, що питома потужність КПК може бути навіть збільшена вдвічі, з $0,72 \text{ Вт/см}^2$ до $1,55$

Вт/см², при збільшенні пористості аноду з 32 до 57%. Різниця в отриманих результатах може бути пояснена мікроструктурними особливостями, які залежать від таких факторів як розмір та співвідношення використовуваних порошків, розмір та розподіл пор.

Відзначається, що не завжди доцільним є отримання максимальної пористості аноду. Важливим є саме знаходження балансу між кількістю, та зв'язністю пористості, разом із нерозривністю нікелевої та цирконієвої фаз. Так, в роботі [79] відмічається що КПК на аноді з максимальною пористістю (50%) продемонструвала найнижчу питому потужність саме через зменшену кількість електрохімічно активних зон (рис. 1.13). В той час як в КПК з пористістю аноду 40%, скоріш за все, має певний баланс в забезпеченні швидшого надходження палива до місць реакції, та кількості активних реакційних зон [79].

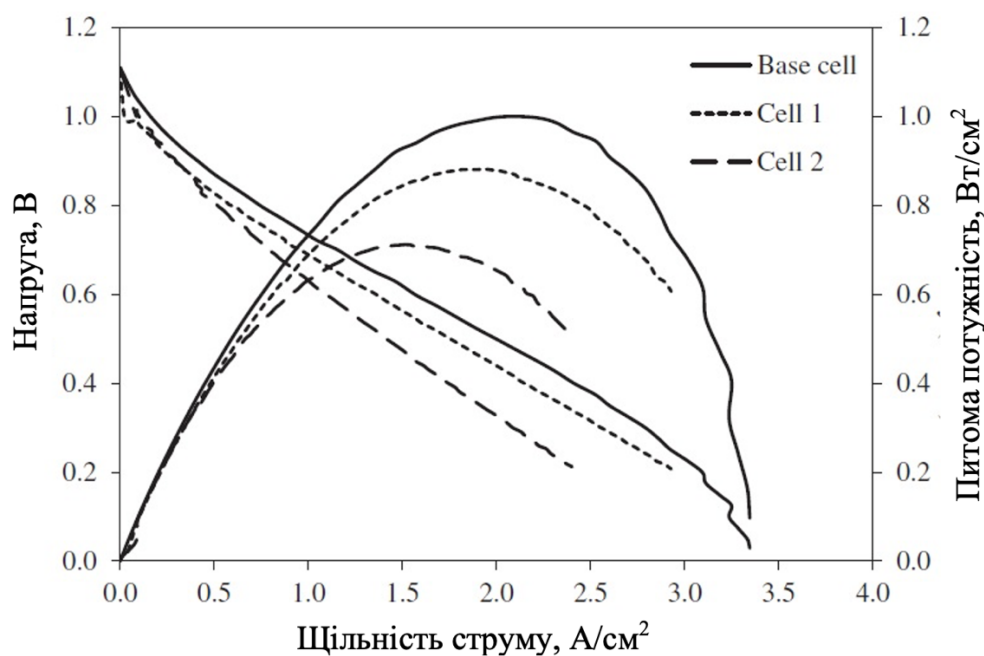


Рисунок 1.13 – Електричні властивості КПК з різними анодами [79]

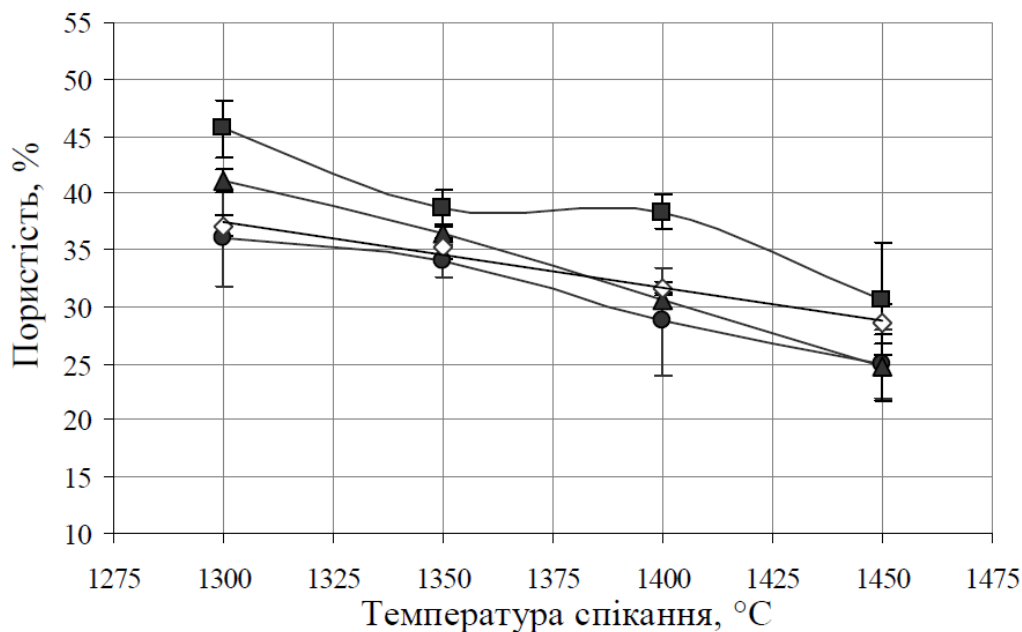
Пористість і вимоги до розміру пор у Ni/YSZ анодах можуть змінюватися в залежності від конфігурації КПК. У випадках коли КПК будуються на основі катоду, або електроліту, вимоги до пористості аноду не є такими критичними, оскільки товщина аноду складає лише 20-50 мкм. Крім того, через знижену

температуру спікання анодів (1300 °C) у таких конфігураціях, композит NiO–YSZ матиме в структурі більшу пористість, з подальшим її збільшенням після відновлення нікелю. Наявність великих пор в таких анодах може зменшувати загальну кількість МТФ, доступних для реакції.

Як вже зазначалось вище, традиційно композиційні аноди виготовляють з суміші порошків NiO та YSZ. Залежно від вихідного вмісту NiO в композиті, утворюється певна кількість пор (як закритих, так і відкритих) під час відновлення оксиду нікелю, оскільки перетворення NiO в Ni супроводжується зменшенням його об'єму на ~40%. Вважається що для ефективної роботи, аноди Ni/YSZ повинні мати пористість на рівні 30–35% об'єму і вміст Ni 30–35% об'єму (як частка від загальних твердих речовин, тобто Ni і YSZ). Традиційно, вміст NiO в композиті не перевищує 60%, і це означає що під час відновлення NiO відбувається утворення лише 17–20% об'єму пористості. Більше того, ідеально було б, якщо всі пори, що утворюються під час відновлення, були відкритими, оскільки ці пори утворюються у безпосередній близькості до Ni і сприяли б ефективному перетворенню МТФ у ЕАМТФ. Однак залежно від початкового розміру NiO, під час відновлення утворюються лише пори дрібного розміру, яких недостатньо для підведення великої кількості палива і відведення продуктів реакції. Збільшення кількості вихідного вмісту NiO вище з метою забезпечення більшої пористості в аноді є недоцільним, оскільки це у свою чергу сприяє погіршенню сумісності КТР з електролітом, а також стабільності роботи КПК.

Збільшення пористості за рахунок зменшення температури спікання є також неприйнятним, оскільки це призводить до укрупнення частинок нікелю під час відновлення, що у свою чергу зменшує зв'язність МТФ, а також знижує механічну міцність аноду.

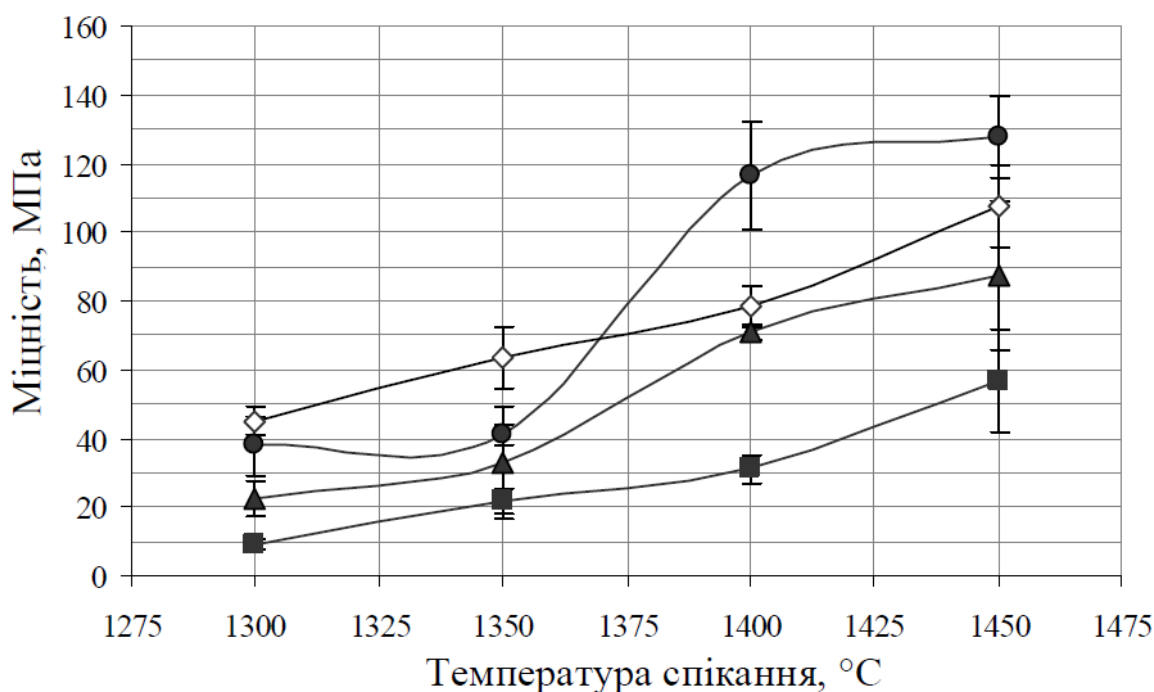
Так, в роботі [76] було досліджено вплив температури спікання на пористість (рис. 1.14) і міцність (рис. 1.15) композиту NiO-10Sc1CeSZ з різною кількістю NiO.



◇ – без NiO; ● – 36-об. % NiO; ▲ – 62-об. % NiO; ■ – 72-об. % NiO

Рисунок 1.14 – Залежність пористості композиту NiO-10Sc1CeSZ з різним вмістом NiO від температури спікання [76]

З рисунку 1.17 видно, що збільшення температури спікання композитів з 1300 до 1450 °C призводить до зниження пористості в усіх межах вмісту NiO. Так, виходячи з оптимального, як для аноду, вмісту NiO на рівні 62-об.% пористість зменшувалась з 41 до 25% в інтервалі досліджуваних температур. Проте, слід зазначити, що нижчі температури спікання композитів NiO-10Sc1CeSZ, разом із вищою пористістю, не забезпечують необхідну, як для аноду, механічну міцність. З рисунку 1.18 видно, що для композиту із вмістом 62-об.% NiO при температурах спікання 1300 та 1350 °C міцність складає лише 21 та 30 МПа, відповідно, що є недостатнім як для аноду носія.



◇ – без NiO; ● – 36-об. % NiO; ▲ – 62-об. % NiO; ■ – 72-об. % NiO

Рисунок 1.15 – Залежність міцності композиту NiO-10Sc1CeSZ з різним вмістом NiO від температури спікання [76]

Таким чином видно, що збільшення пористості нікель-цирконієвого аноду шляхом зменшення температури спікання є неприйнятним, особливо в конфігурації КПК з анодом-носієм.

Як вже зазначалось раніше, під час розробки аноду важливим є не лише висока пористість, але саме її правильний розподіл, розмір та зв'язність для кращого надходження палива, а також максимізації поєднаних між собою МТФ.

Одним з найпоширеніших та ефективних методів порошкової металургії щодо формування пористих структур є додавання так званого пороутворювача до відповідної суміші порошків, який у процесі спікання виробу вигоряє, залишаючи порожнини. Цей метод дозволяє отримувати мікроструктури з бажаною пористістю і рівномірним розподілом пор. Критерієм вибору пороутворювачів є розмір частинок, вигорання при низьких температурах та відсутність взаємодії з іншими матеріалами аноду. Проведення структурної оптимізації анодів КПК шляхом введення пороутворювачів залишається предметом активних досліджень. Це

підтверджується значною кількістю наукових праць, присвячених вивченню впливу різних типів пороутворювачів – таких як борошно, рисовий або кукурудзяний крохмаль, графіт, сажа, синтетичні полімери, гідрид цирконію тощо [123-127] на формуєму структуру анодів.

Більш того, при сумісному спіканні аноду з іншими складовими (електролітом), важливо пам'ятати про значення їх усадки. Пороутворювачі із дрібним розміром частинок (0,5-3 мкм) значно впливають на усадку (зменшуючи її), в порівнянні із пороутворювачами із великим розміром частинок [127]. Останні зазвичай додають для покращення ефективності надходження палива та відведення продуктів реакції назовні. Також, в залежності від вихідного розміру пороутворювача – різна кількість пористості буде утворена в результаті його вигорання. Так, в роботі [127] показано, що при додаванні однакової кількості вуглецю із різними вихідними розмірами частинок (CMS1 - $11.5 \pm 0,29$ мкм; CMS2 - $4.4 \pm 0,11$ мкм; CMS3 - $0.27 \pm 0,01$ мкм) забезпечує пористість кермету Ni-8YSZ на рівні 39, 36 та 32%, відповідно. Крім того, як видно з рисунку 1.16 як це впливає і на розподіл за розміром утворених пор.

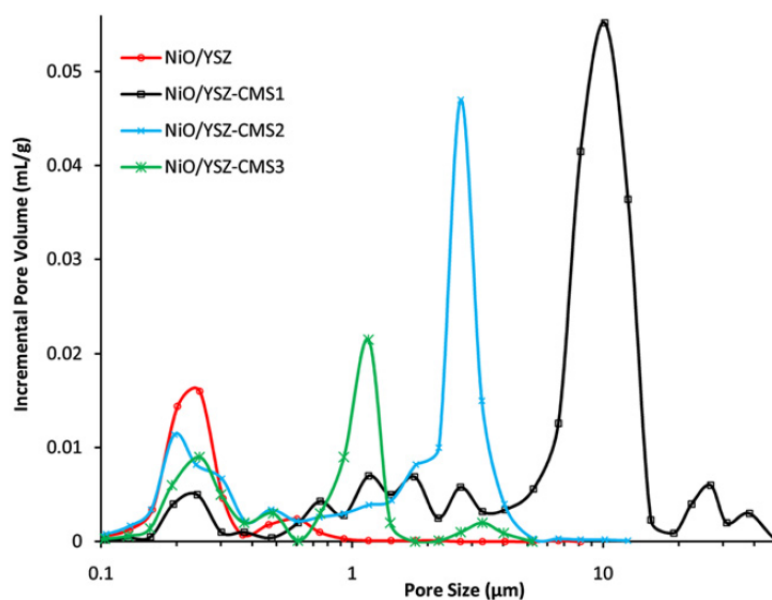


Рисунок 1.16 – Розподіл пор за розміром в анодах NiO-8YSZ [127]

Відзначається бімодальний розподіл за розміром пор для зразків виготовлених з використанням пороутворювачів. Для цих зразків перша ділянка з дрібним розміром пор 0,15-0,35 мкм відповідає пористості композиту виготовленому без пороутворювача. Тобто, її утворення зумовлено саме особливостями спікання використовуваних порошків нікелю та цирконію, а також результатом відновлення нікелю [128]. Друга ділянка відповідає вже пористості утвореній в наслідок вигорання пороутворювачів. У випадку використання пороутворювача із найменшими частинками (CMS3) наявність в структурі спеченого композиту пор більших ніж частинки пороутворювача може бути пояснено агломерацією останнього. Крім того, ці ж зразки демонструють найменшу усадку, що свідчить про стійкість проти зникнення пор під час спікання.

Збільшення пористості композитів в результаті додавання пороутворювача призводить до зменшення механічної міцності. Так, максимум міцності на рівні 110,8 МПа демонструють зразки без пороутворювача. Результати також показали, що анодні матеріали, виготовлені з меншим розміром частинок пороутворювача (CMS3), показали найвищу міцність у діапазоні від 21,9 МПа до 109,6 МПа. Зразки, виготовлені з використанням більших пороутворювачів (CMS1), показали найнижчі значення міцності на вигин у діапазоні 0,4 МПа та 84,9 МПа. Таким чином, міцність є обернено пропорційна розміру частинок пороутворювача та кінцевій пористості керамічного тіла. Відповідно, додавання CMS1, CMS2 і CMS3 в тому самому об'ємному або масовому співвідношенні до керамічного порошку NiO/YSZ створило різні розподіли розмірів пор на основі початкового розміру частинок пороутворювача (рис. 1.16). При однаковому об'ємі пор, композити з меншими за розміром порами демонструють вищу міцність, тоді як зразки з більшим розміром пор показали нижчу механічну міцність. Таким чином кераміка стає більш схильною до руйнування зі збільшенням розміру пор і пористості [129].

В іншій роботі [130] показано як додавання в однаковому об'ємному вмісті різних за морфологією пороутворювачів впливає пористість, електричну

провідність та структуру аноду, і як результат на загальну ефективність роботи КПК.

Так, авторами [130] були використані пластинчастий графіт, сферичний графіт, поліметил метакрилат з полідисперсними сферичними частинками, сахароза з частинками довільної форми, та полістирол з монодисперсними сферичними частинками. З таблиці 1.2. видно що при додаванні пластинчастого графіту пористість зразків є найвищою, і складає 60,52%, в той час як при додаванні сахарози – найнижча, на рівні 42,38%. Ці ж дві серії зразків демонструють максимальні значення закритої пористості. Як вже раніше описувалось, закрыта пористість не тільки не приймає участі в надходженні палива до місця реакції, але і не сприяє поєднанню МТФ між собою, що є шкідливим для ефективної роботи аноду КПК.

Таблиця 1.2 – Значення пористості та електричної провідності нікель-цирконієвих анодів, виготовлених з використанням різних пороутворювачів [130]

	Пластинчастий графіт	Сферичний графіт	Поліметил метакрилат	Сахароза	Полістирол
Загальна пористість, %	60,52	56,05	49,36	42,38	52,01
Відкрита пористість, %	55,51	56,05	49,36	32,69	52,01
Закрита пористість, %	5,01	0	0	9.69	0
Електрична провідність, См/см	157	894	1137	1177	1335

Щодо електричної провідності, то найнижчі значення (157 См/см) були отримані при використанні пластинчастого графіту в якості пороутворювача [130]. Вищий рівень провідності (1137 См/см) при майже такому ж рівні пористості для зразків з поліметил метакрилатом пояснюється більш рівномірним розподілом полідисперсних сферичних частинок в структурі композиту, котрі не порушують зв'язність нікелевих частинок, але при цьому створюють зв'язну мережу пор. Використання полістиролу як пороутворювача забезпечує максимальні значення електричної провідності на рівні 1335 См/см.

Зміна структури, і як результат, властивостей анодів шляхом додавання різних пороутворювачів відзначаються і на загальній ефективності роботи КПК. Так, на рис. 1.17 наведені дані щодо випробувань електричних властивостей КПК.

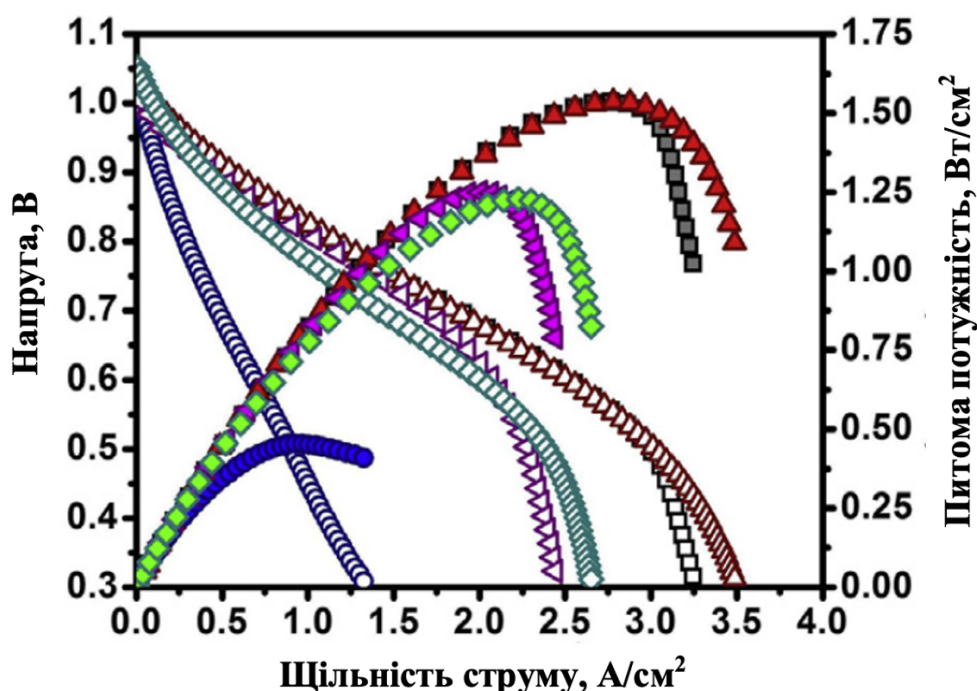


Рисунок 1.17 – Електричні властивості КПК з анодами виготовленими з використанням різних пороутворювачів [130]

З рисунку видно, що зміна структури аноду дозволяє збільшити питому потужність КПК з $0,45 \text{ Вт/см}^2$ до $1,75 \text{ Вт/см}^2$ за однакових умов випробування.

З вищенаведеного можна зробити висновок, що питання вибору використовуваного пороутворювача для забезпечення кращих властивостей та структури аноду є актуальним, і залежить також від морфологічних особливостей використовуваних порошків нікелю та цирконію. При цьому, аналіз літератури свідчить що краще підходять пороутворювачі сферичної форми.

1.8 Розробка дво-шарових анодів КПК

Традиційно, у випадку конфігурації КПК з анодом-носієм його товщина складає $\sim 1 \text{ мм}$ для забезпечення достатнього рівня міцності. Проте, як описувалось раніше, електрохімічна реакції окиснення палива найефективніше відбувається на межі поділу між анодом і електролітом, та в залежності від матеріалів і структури ця ділянка складає лише $\sim 30\text{-}50 \text{ мкм}$ [13, 44, 50-52]. Це означає що переважна частина аноду не приймає участі в реакції, а слугує лише механічною підкладкою. Розширення реакційної зони в середину аноду можливе через використання матеріалів з вищою іонною провідністю. Також подрібнення мікроструктури з одного боку буде сприяти максимізації поєднаних МТФ, з іншого ж, це негативно позначиться на підведенні палива до місця реакції, і відведенню продуктів реакції назовні.

У зв'язку із неможливістю забезпечення всього комплексу максимальних властивостей (високі механічна міцність та іонно-електрична провідність, разом із високим рівнем пористості) в однорідній структурі аноду – перспективним напрямком їх розробки вважається застосування дво-шарових, або навіть градієнтних анодів [38]. Схематичне зображення будови дво-шарових анодів наведено на рис.1.18 [131].

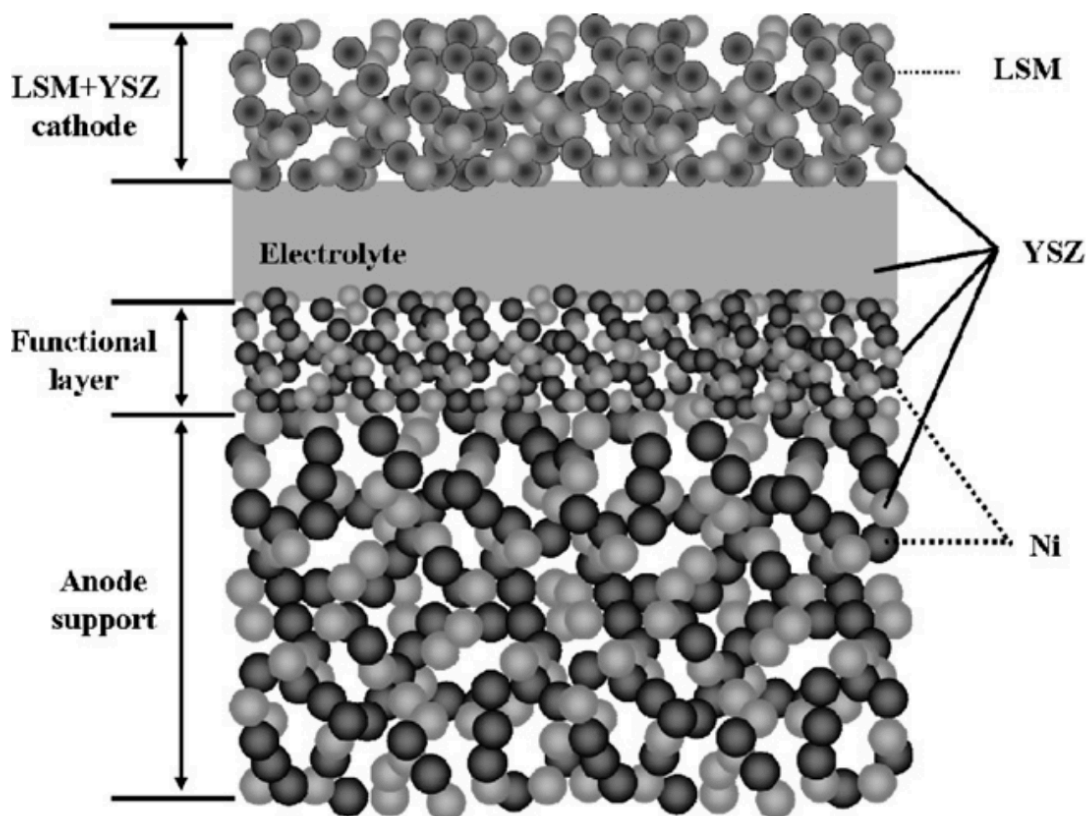


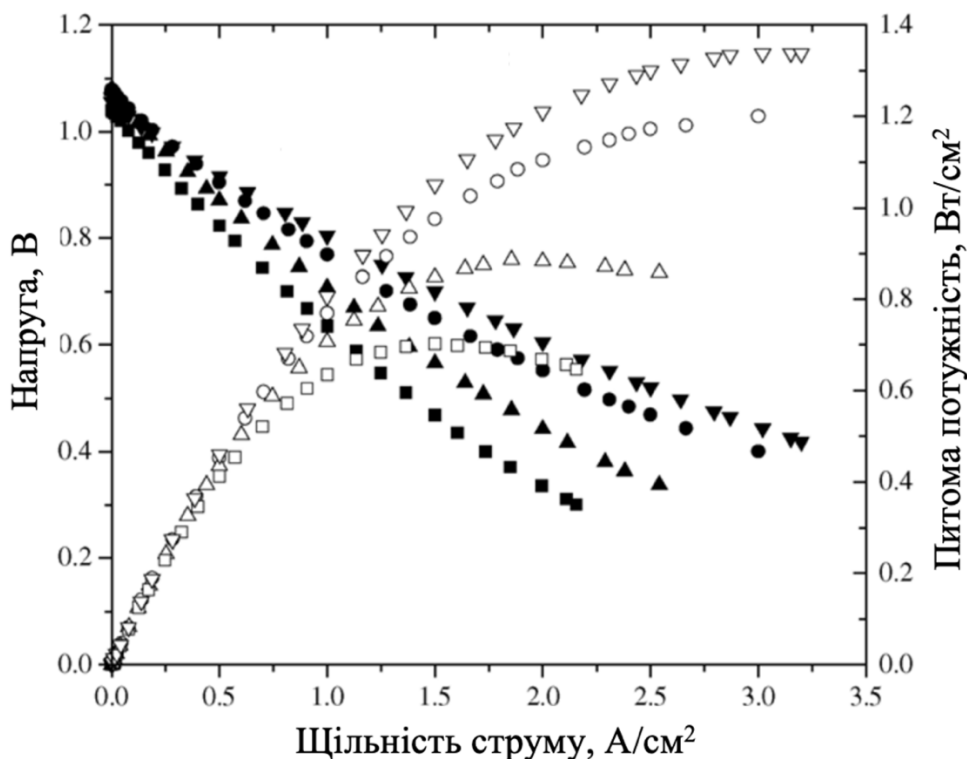
Рисунок 1.18 – Схематичне зображення КПК на основі дво-шарового аноду [131]

Фактично, в таких анодах прийнято розрізняти анодний функціональний шар (АФШ) товщиною 10-50 мкм, на якому власне і відбувається електрохімічна реакції окиснення палива, та анод-підкладки товщиною 0,5-1 мм, котра забезпечує функцію механічного носія. Склад, мікроструктура і відповідно властивості в цих шарах відрізняються. В АФШ вихідний вміст нікелю, як правило, не перевищує 40-мас.%, що забезпечує кращу сумісність КТР із електролітом, а мікроструктура має дрібні пори для максимізації МТФ. Щодо аноду-підкладки, то в ньому вихідний вміст нікелю лежить в межах 60-70-мас.% для покращення відведення електронів в зовнішню мережу, в мікроструктурі наявні великі пори для пришвидшення надходження палива до анодного функціонального шару. Так, в роботі [132], показано як додавання АФШ дозволяє збільшити питому потужність КПК з 0.316 Вт/см² до 0,980 Вт/см² за однакових умов випробування. Крім того, зазначається що

використання в АФШ нанорозмірного Ni-GDC композиту сприяє покращенню контакту з електролітом, а також збільшує активних МТФ.

Окрім складу і структури шарів аноду, його товщина також має суттєвий вплив на загальну ефективність роботи КПК [133-135].

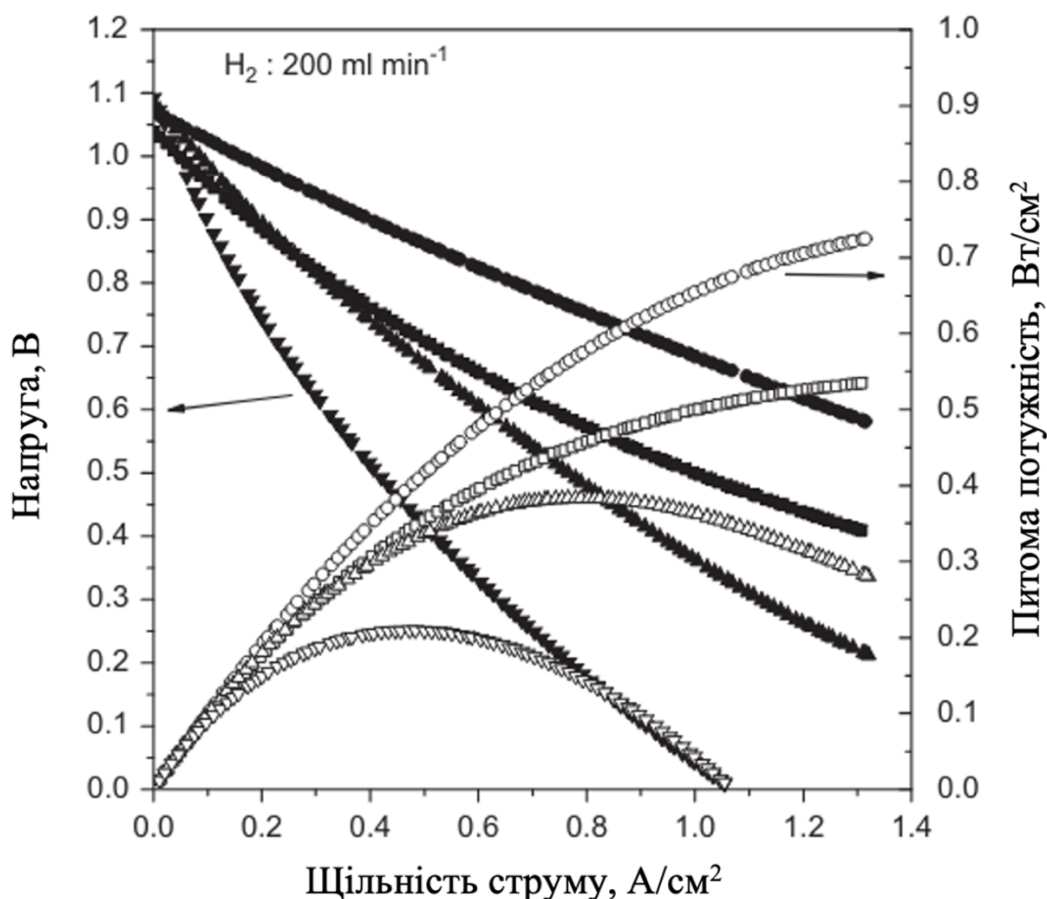
В роботі [122] показано як зменшення товщини аноду-підкладки в межах з 2,45 до 0,5 мм дозволяє збільшити питому потужність КПК з $0,7 \text{ Вт/см}^2$ до $1,35 \text{ Вт/см}^2$ за однакового складу і умов випробування (рис. 1.19).



товщина аноду: ∇ – 0,5 мм; $\circ$ – 1 мм; Δ – 1,45 мм; $\square$ – 2,45 мм

Рисунок 1.19 – Електричні властивості КПК з анодами-підкладками різної товщини [122]

Проте, в іншій роботі [134] показано що у випадку анодного функціонального шару то зменшення його товщини має певне обмеження. На рисунку 1.20 наведені дані щодо випробувань електричних властивостей КПК, в яких варіювалась товщина АФШ.



товщина АФШ: $\square$ – 10 мкм; $\circ$ – 20 мкм; $\triangle$ – 35 мкм; ∇ – 45 мкм

Рисунок 1.20 – Електричні властивості КПК з різною товщиною анодних функціональних шарів [135]

Показано, що максимальне значення питомої потужності на рівні $0,73 \text{ Вт/см}^2$ отримано у випадку товщини АФШ 20 мкм. Подальше зменшення товщини до 10 мкм призводить зниження питомої потужності до $0,53 \text{ Вт/см}^2$. Як зазначається, імовірно, це зниження може бути пов'язане з недостатньою кількістю активних МТФ в тоншому шарі.

Активна товщина аноду КПК на якій буде відбуватись електрохімічна реакція окиснення палива в значній мірі залежить від його складу, розміру, форми та співвідношення за розміром використовуваних матеріалів, і структури що формується [136, 137]. А отже важливим є не тільки стоншення аноду, задля зниження омичних втрат, а скоріш знаходження оптимальної, з точки зору

забезпечення максимальної ефективності роботи КПК, структури котра буде забезпечувати максимальну реакційну зону.

Подібно до двошарових анодів також перспективними є так звані градієнтні аноди, в котрих такі фактори, як вміст Ni, розмір частинок Ni, рівень пористості, і розмір пор змінюються поступово від межі електроліт/анод в глиб аноду, при цьому досягається градієнт [138, 139].

У дво-шарових або градієнтних анодах такі фактори як метод виготовлення, товщина, склад, мікроструктура і відповідно властивості можуть бути оптимізовані незалежно для кожного з шару. Так, наприклад в конфігурації КПК з анодом-носієм підкладка може бути виготовлена традиційним методом пресування суміші порошків нікелю та цирконію у необхідному співвідношенні, в той час як анодний функціональний шар може бути нанесений за допомогою трафаретного друку, або напиленням.

На сьогодні серед усіх застосовуваних методів для виготовлення плоских КПК стрічкове лиття вважається найбільш перспективним, через можливість виготовлення тонких стрічок (товщиною ≥ 5 мкм), рівномірним розподілом порошку в об'ємі та завдяки легкості масштабування виробництва [140-143].

Проблемою методу стрічкового лиття є складність відпрацювання необхідного складу суспензії, котра забезпечить виготовлення бездефектних стрічок. Зазвичай суспензія складається з декількох компонент (пластифікатор, розчинник та сам порошок), що ускладнює знаходження необхідного співвідношення між ними для отримання бездефектних стрічок. Більш того, на якість стрічок впливають параметри процесу лиття, такі як швидкість лиття, умови висихання стрічки тощо. Отже, склад суспензії та параметри процесу лиття мають бути ретельно підібрані, оскільки відлиті стрічки мають задовольняти наступним критеріям: відсутність дефектів після висихання; структурна однорідність; еластичність; механічна міцність після спікання.

Окрім продуктивності методу стрічкового лиття, до його переваг слід також віднести спрощення виготовляти складові КПК тоншими. Відлиті та висушені

стрічки є еластичними (за рахунок наявності органічних складових), що значно полегшує роботу із ними. У цьому випадку необхідна товщина складової КПК (наприклад аноду) набирається складанням довільної кількості стрічок між собою, їх ламінуванням та послідуєчим спіканням. Саме стрічкове лиття дає можливість виготовлення градієнтних анодів. В такому випадку склад, структура і відповідно властивості могу бути змінені в кожній окремій стрічці з послідуєчим поєднанням.

Також, методом стрічкового лиття можна виготовляти і інші складові КПК, зокрема електроліт, з послідуєчим ламінуванням з неспеченим анодом. Це суттєво спрощує процес виготовлення КПК, оскільки зазвичай технологічна схема виготовлення включає наступні кроки: пресування суміші порошків нікелю та цирконію з їх послідуєчим спіканням при 1200 °С, нанесення електроліту з їх послідуєчим сумісним спіканням при 1400 °С, і вже потім нанесення катоду з кінцевим спіканням при 1100 °С. У випадку ж виготовлення методом стрічкового лиття, то стрічки електроліту і аноду в необхідній кількості і складі поєднуються між собою одразу після висихання, з їх послідуєчим сумісним спіканням, а далі вже наноситься катод на спечену напівкомірку [144-147].

1.9 Висновки до розділу 1 та постановка завдань дослідження

Наведено, що конфігурація КПК на основі анодного електроду є найбільш застосовуваною, у зв'язку із намаганнями максимально зменшити товщину електроліту та катодного електроду, що у свою чергу дозволяє знизити робочі температури КПК зі збереженням їх високої ефективності роботи. Для цього, матеріал аноду має забезпечувати достатній рівень міцності. Також, анод має каталізувати паливо для забезпечення електрохімічної реакції молекули водню з іонами кисню, які надходять з катоду через щільний електроліт, відводити електрони в зовнішню мережу назовні (змішана електронно-іонна провідність). Також анодний електрод має містити мережу наскрізних каналів пор для підведення газоподібного паливо до місць реакції, та відводити продукти реакції назовні

(висока та розвинена пористість). Тобто, одночасно анод має задовольняти взаємовиключним вимогам.

Аналіз наукових джерел дає змогу окреслити сучасний стан розвитку матеріалів анодів КПК, визначити основні вимоги до них і простежити ключові напрями їх удосконалення. Встановлено, що структурні характеристики аноду мають вирішальний вплив на загальну ефективність функціонування паливної комірки.

Незважаючи на наявність альтернативних матеріалів аноду, на сьогодні найбільш застосовуваним та досліджуваним залишається композиційний нікель-цирконієвий анод. Знаходження компромісу між вмістом та співвідношенням складових аноду, їх рівномірним розподілом в його структурі є надзвичайно важливим завданням для забезпечення максимальних властивостей, так само як і вибір вихідних матеріалів, і метод виготовлення аноду. Основні наукові дослідження у цьому напрямку спрямовані на збільшення їх пористості (для полегшення надходження палива до місця реакції), міцності (для підвищення їх надійності), електронної провідності (для кращого відведення електронів у зовнішню мережу), іонної провідності (для поширення реакційної зони в глиб аноду), а також зменшення товщини аноду, та складових КПК в цілому (для зменшення поляризаційних втрат).

Використання в якості керамічної складової аноду тетрагонального діоксиду цирконію (3,5YSZ) замість традиційного кубічного 8YSZ (або 10Sc1CeSZ) має дозволити підвищити рівень його міцності. З іншого боку, недоліком 3,5YSZ є нижча іонна провідність, через що електрохімічна реакція буде обмежуватись межею поділу анод/електроліт. Тим не менш, використання більш міцної складової може дозволити збільшити пористість аноду, або ж зменшити його товщину в цілому, разом зі збереженням достатнього рівня міцності. Перспективним може бути використання композиційного аноду 3,5YSZ-NiO в якості аноду-підкладки в конфігурації дво-шарових анодів. В таких анодах прийнято розрізняти анодний функціональний шар (АФШ), де власне і відбувається електрохімічна реакція

окиснення палива; та анод-підкладку, яка забезпечує механічну міцність, та завдяки високій пористості забезпечує швидше підведення палива до АФШ, і виведення продуктів реакції назовні. Структура і відповідно властивості в даних шарах можуть бути оптимізовані незалежно один від одного.

В наявній літературі найбільш застосовуваним методом збільшення пористості анодів є додавання різних пороутворювачів. При цьому відсутні дослідження по встановленню закономірностей формування структури і властивостей нікель-цирконієвих анодів в процесі їх виготовлення, дослідження впливу пористості на механічні та електричні властивості, разом з впливом структури що формується на ефективність роботи КПК.

Вважається, що збільшення іонної провідності аноду буде сприяти поширенню реакційної зони в глиб аноду, за рахунок збільшення кількості електрохімічно активних меж трьох фаз. При цьому, відсутнє чітке порівняння вкладу не тільки структурних особливостей аноду, а саме його фазового складу на ефективність роботи КПК.

Надзвичайно важливим є й те, що Україна посідає третє у Світі місце за розміром потрібних для виготовлення комірок природних копалин, а саме піску-циркону. Отже, 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. Це має важливе значення як для розвитку децентралізованої енергетики, так і для зміцнення економічного потенціалу країни. Тому розроблення нових, вдосконалення існуючих матеріалів та методів виготовлення складових КПК є важливим і актуальним матеріалознавчим завданням.

Перспективним методом для виготовлення складових КПК є стрічкове лиття. До переваг цього методу є його легке масштабування, а також висота продуктивності. Окрім продуктивності, до переваг даного методу слід також віднести спрощення виготовляти складові КПК тоншими. Відлиті та висушені

стрічки є еластичними (за рахунок наявності органічних складових), що значно полегшує роботу із ними. У цьому випадку необхідна товщина складової КПК (наприклад аноду) набирається складанням довільної кількості стрічок між собою, їх ламінуванням та послідовним спіканням. Саме стрічкове лиття спрощує виготовлення дво-шарових, або навіть градієнтних анодів. В такому випадку склад, структура і відповідно властивості можуть бути змінені в кожній окремій стрічці з послідовним поєднанням. Але складністю цього методу залишається необхідність знаходження правильного складу суспензії та умов її лиття для виготовлення бездефектних стрічок із необхідними властивостями, оскільки вони залежать від морфологічних особливостей використовуваних порошків.

Таким чином, **метою** дисертаційної роботи є структурна оптимізація композиційного нікель-цирконієвого аноду КПК, апробація для цієї цілі порошків діоксиду цирконію українського виробництва, та розробка методики стрічкового лиття при виготовленні КПК:

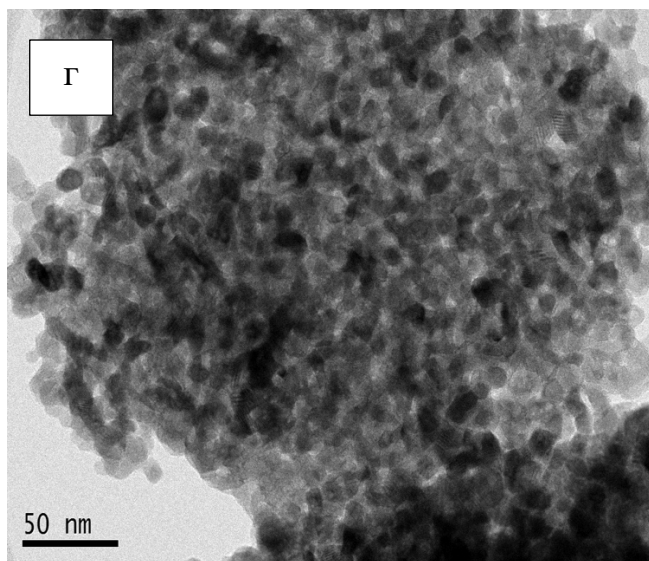
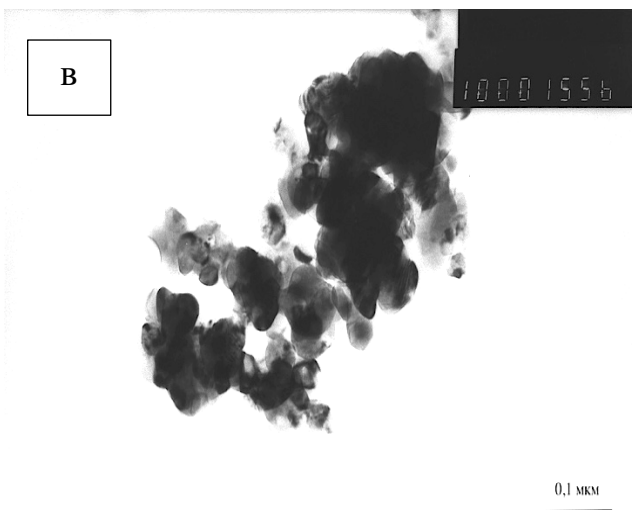
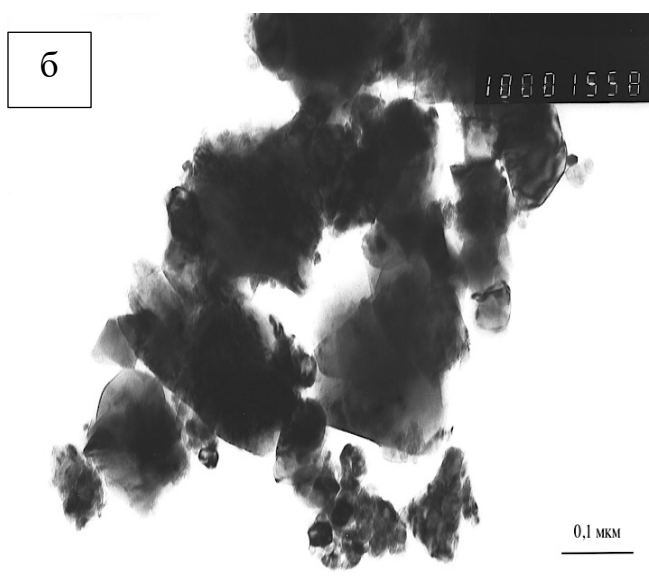
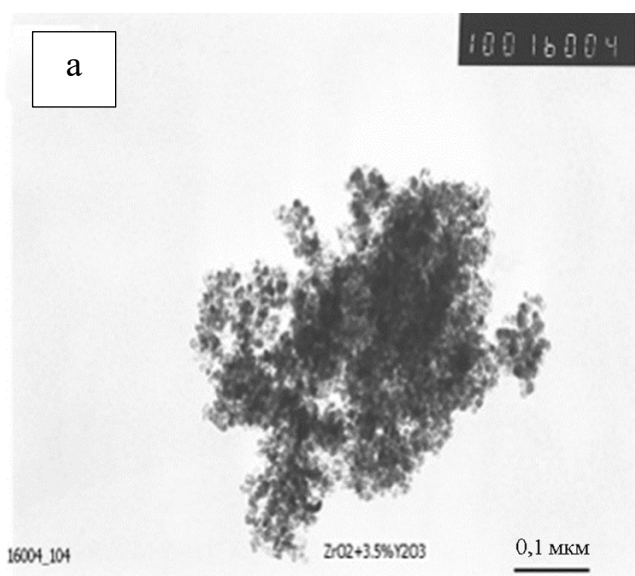
Основні завдання дослідження:

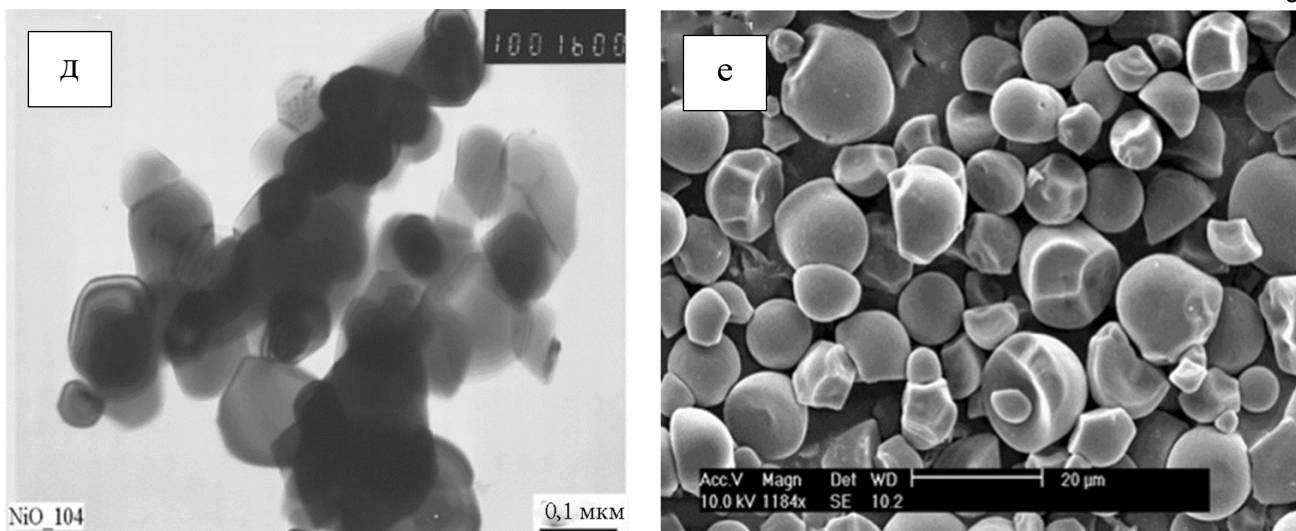
1. Дослідити особливості структуроутворення композиційного NiO-3,5YSZ аноду-підкладки в процесі його виготовлення, та вплив пористості на міцність при згині та електропровідність до та після відновлення у водні.
2. Дослідити вплив заміни керамічної складової аноду, виготовленої з однакових за морфологічними особливостями порошків $3,5\text{YSZ}$ та 10Sc1CeSZ , на розширення 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 з розробленого порошку 8YSZ : встановити оптимальні склад суспензій та параметри їх лиття, поєднання стрічок між собою та режими їхнього спікання. За розробленою методикою виготовити та випробувати КПК.

РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні матеріали

Як вихідні матеріали в роботі було використано порошки: 3,5YSZ (рис. 2.1, а) (ВГДМК, Україна), 8YSZ (рис. 2.1, б) (ІПМ, Україна), 8YSZ (рис. 2.1, в) (Tosoh Ltd, Японія), 10Sc1CeSZ (рис. 2.1, г) (ВГДМК, Україна), NiO (рис. 2.1, д) (“Metals Kingdom Industry Limited”, Китай), та пороутворювач (рис. 2.1. е) — гранульований у сфери крохмаль “Тапіока” (“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 «Тапіока» (“Thai World Import & Export Co., Ltd.”, Тайланд)

Рисунок 2.1 — Електронно-мікроскопічні зображення вхідних матеріалів

Таблиця 2.1 – Параметри вихідних матеріалів

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

2.2 Методи дослідження

2.2.1 Дослідження структури

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.

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 $20-100^\circ 2\Theta$ в $\text{Cu K}\alpha$ -випроміненні. Крок сканування складів $0.05^\circ 2\Theta$, з витримкою на кожну точку 20 сек. Розшифровку дифрактограм проводили за допомогою комп'ютерної програми PDWin версія 3.

2.2.2 Дослідження пористості зразків

Пористість спечених зразків визначали методом гідростатичного зважування [148].

Загальну пористість ($P_{\text{заг}}$), %, зразків розраховували за рівнянням:

$$P_{\text{заг}} = (1 - \rho_1/\rho_2) \cdot 100\%, \quad (1)$$

де ρ_1 — відносна щільність зразка, г/см^3 ; ρ_2 — теоретична щільність матеріалу, г/см^3

У випадку необхідності розраховувати теоретичну щільність зразків виготовлених із суміші двох або більше порошків було застосовано наступне рівняння:

$$\rho_2 = V_m \cdot \rho_m + V_n \cdot \rho_n, \quad (2)$$

де V_m – об’ємна частка матеріалу m , %;

ρ_m – теоретична щільність матеріалу m , г/см³;

V_n – об’ємна частка матеріалу n , %;

ρ_n – теоретична щільність матеріалу n , г/см³.

Відносну щільність розраховано за рівнянням:

$$\rho_1 = [m_1 / (m_3 - m_2)] \cdot \rho_3, \quad (3)$$

де ρ_3 — щільність насичуючої рідини, г/см³.

Відкриту пористість (P_v), % розраховано за рівнянням:

$$P_v = [(m_3 - m_1) / (m_3 - m_2)] \cdot 100\%, \quad (4)$$

де m_1 — маса сухого зразка при зважуванні на повітрі, г;

m_2 — маса зразка, насиченого рідиною при зважуванні у воді, г;

m_3 — маса зразка, який насичено рідиною при зважуванні на повітрі, г;

Закриту пористість (P_z), % зразків розраховано за рівнянням:

$$P_z = P_{zag} - P_v, \quad (5)$$

При розрахунках було використано не менше десяти зразків кожного складу/партії з подальшим усередненням значень.

2.2.3 Дослідження міцності зразків

Механічну міцність спечених керамічних зразків визначали методом двовісного згину за кімнатної температури з використанням універсальної машини 1231У-10, обладнаної електронною системою реєстрації навантаження при руйнуванні. Для випробувань застосовували схему навантаження типу «кулька на три кульки». Ця методика спеціально розроблена для оцінювання міцності тонких та крихких матеріалів, оскільки вона мінімізує вплив крайових дефектів — основне напруження формується у центральній частині дискового зразка та поступово

зменшується до його країв. Як показано в роботах [149, 150], максимальне напруження руйнування $\sigma_{\max}$ розраховували за рівнянням (6). Зазначене рівняння є коректним для дискових зразків за умови, що співвідношення товщини до радіуса перевищує 0,05 [150]. Геометричні параметри отриманих зразків відповідали цій вимозі, що дозволяло використовувати рівняння (6) для визначення їхньої міцності.

$$\sigma_{\max} = \frac{3F(1+\nu)}{4\pi t^2} \left[1 + 2 \cdot \ln \frac{R_a}{b} + \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \cdot \left(1 - \frac{b^2}{2R_a^2} \right) \cdot \frac{R_a^2}{R^2} \right], \quad (6)$$

де F — навантаження, Н;

ν — коефіцієнт Пуассона, який дорівнює $\sim 0,25$;

π — константа Піфагора (3,14);

t — товщина зразка, мм;

b — ефективний радіус контакту в точці навантаження, який дорівнює $t/3$;

R_a — радіус підтримуючого кола з кульок, який дорівнює 5 мм;

R — радіус зразка, мм.

Для визначення міцності досліджували не менше п'яти зразків кожного складу/партії з подальшим усередненням значень.

2.2.4 Дослідження електричної провідності зразків

Електричний опір зразків вимірювали на повітрі при 20 °С. У цьому випадку його визначали за чотириточковою схемою, яка полягає у вимірюванні при заданій силі постійного струму I падіння потенціалу U між заданими точками зразка у двох взаємно поперечних напрямках [151].

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 відпалу [152].

2.2.5 Дослідження електричних властивостей КПК

Електричні властивості КПК досліджують на спеціальних стендах, за допомогою яких створюють необхідні робочі умови: температуру, подача палива та окиснювача. В нашому випадку це був випробувальний стенд Medusa RD 890C, Scribner, США, (Рис.2.2). Зазвичай схема дослідження електричних властивостей має вигляд як наведено на рис. 2.3. Вимірювання електричних властивостей КПК відбувається в робочій камері (пічці) за температур 600 – 800 °С. Паливна комірка затискається між трубками подачі модельного палива (суміш водню з аргоном або азотом) та окисника (повітря, кисень).

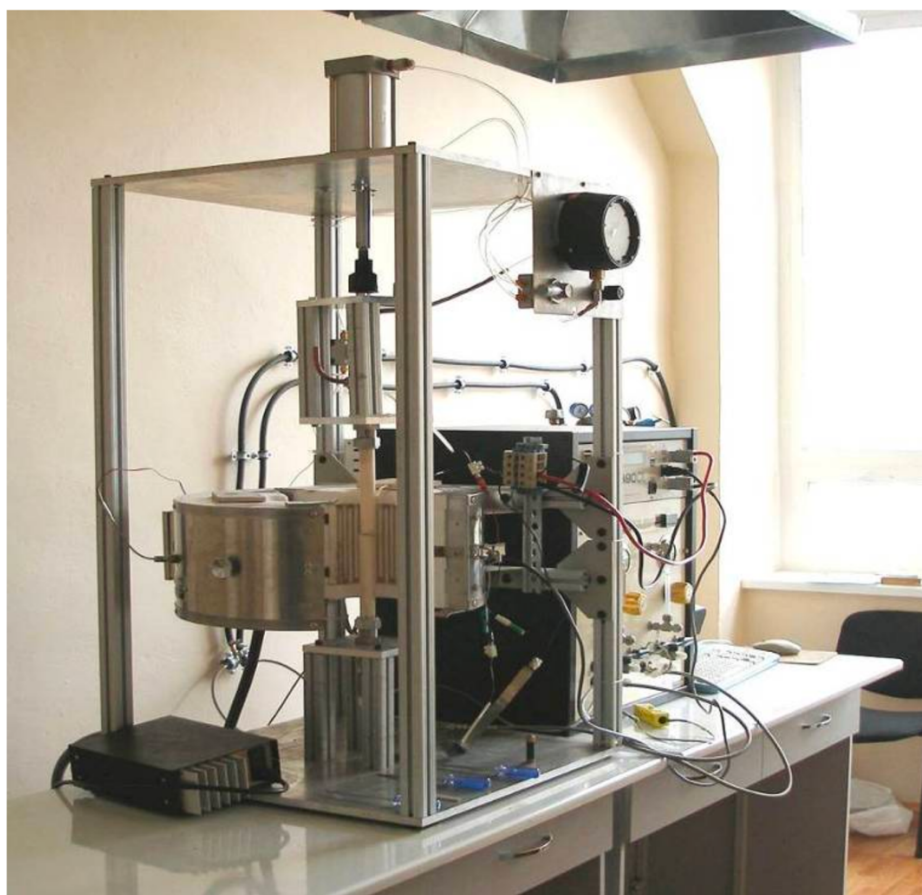


Рисунок 2.2 – Стенд для випробування паливних комірок Medusa RD 890C, Scribner, США

На анод подається модельне паливо, а на катод повітря. Знімання електричного струму з КПК та його відведення в зовнішнє електричне коло відбувається за допомогою металевих сіток, які кладуться на анод та катод. Зовнішнє електричне коло має резистор зі змінним електричним опором, за допомогою якого змінюють навантаження на КПК, та вольтметр і амперметр, за допомогою яких вимірюють електричні показники КПК при певному навантаженні. Для отримання питомих показників зняту силу струму відносять до найменшої площі одного з електродів (аноду або катоду). У нашому випадку, коли анод є носієм КПК, площа катоду буде меншою.

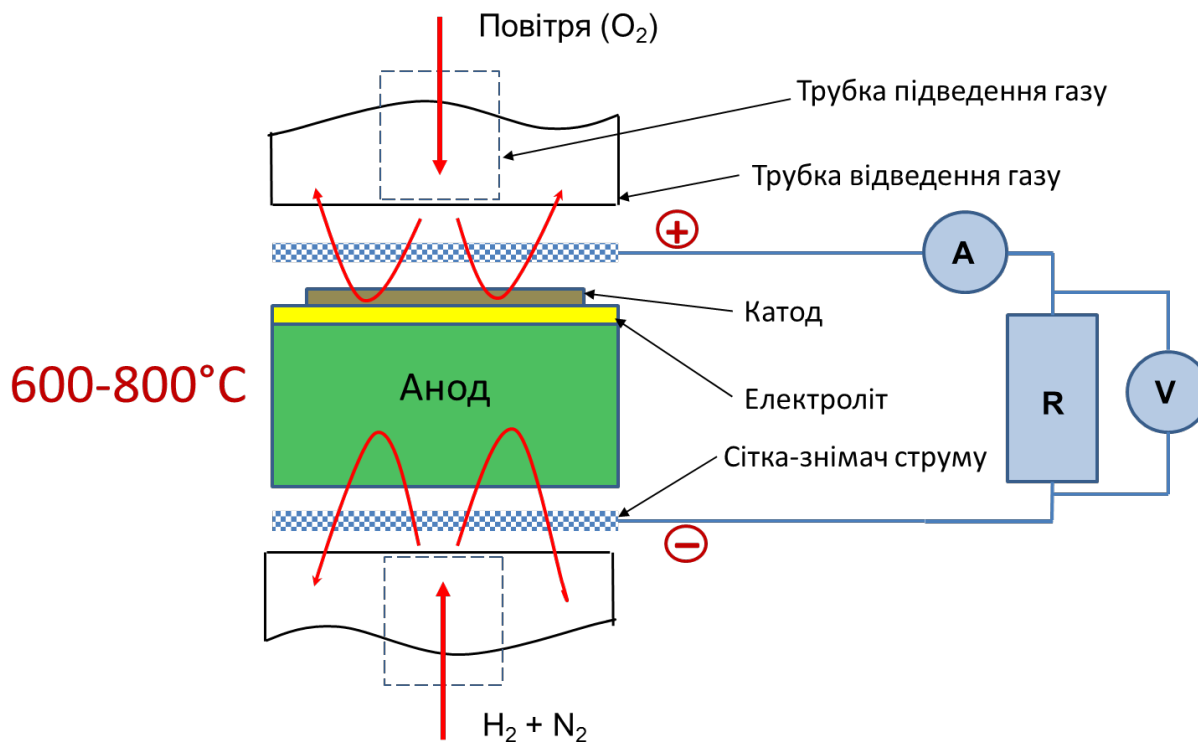


Рисунок 2.3 – Схема досліджень електричних властивостей КПК

За отриманими даними будують вольт-амперну характеристику КПК. Оцінку електричних показників КПК проводять на лінійній частині вольт-амперної характеристики (рис. 2.4). Використовуючи вольт-амперну характеристику розраховують основні електричні показники для оцінки ефективності роботи КПК, до яких відносяться: напруга розімкнутого кола (OCV – open circuit voltage), питома

потужність при напруженні 0,7 В, максимальне значення питомого напруження, загальний питомий опір всієї КПК (ASR – area specific resistance).

При виведені КПК на робочий режим (певна температура та подача палива і окиснювача) першим найважливішим показником роботи КПК є напруга розімкнутого кола, яка має дорівнювати або бути більше одного вольту. Це свідчить про дієздатність КПК. Відповідно до рівняння Нернста, напруга розімкнутого кола відображає здатність електроліту забезпечувати певну різницю парціальних тисків водню та кисню з боку аноду та катоду, відповідно. Фактично, значення напруги розімкнутого кола свідчить наскільки щільним є електроліт і чи можна проводити далі дослідження електричних властивостей КПК. Якщо напруга розімкнутого кола значно менше одиниці, то дослідження КПК проводити не варто через відсутність суцільності електроліту (висока пористість, наявність наскрізних тріщини тощо), яке призводить до прямого окиснення водню.

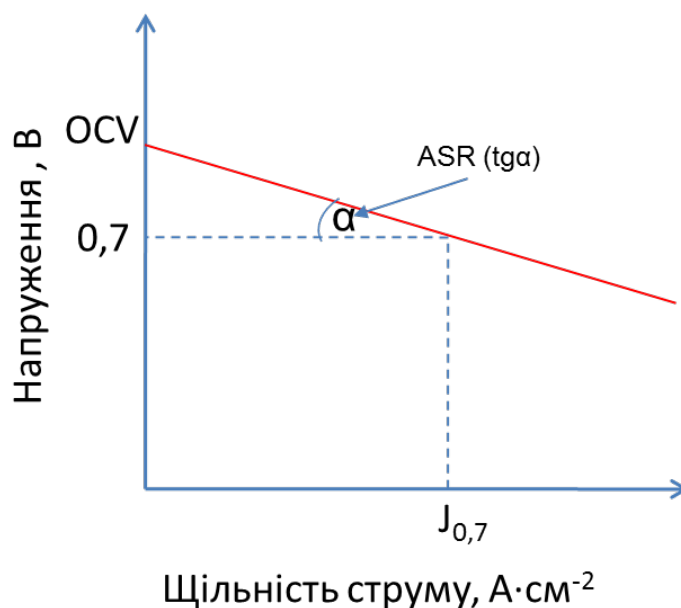


Рисунок 2.4 – Загальний вигляд вольт-амперної характеристики КПК

Тангенс кута нахилу вольт-амперної характеристики відображає загальний питомий опір всієї КПК. Тому по нахилу вольт-амперних характеристик різних

КПК, знятих в однакових умовах, можна одразу сказати яка з них має менший загальний питомий опір i , відповідно, ефективніше працює.

Однією з найважливіших характеристик роботи КПК є її питома потужність при напрузі 0,7 В. Ця потужність обрана за базову, при якій працюють КПК в енергосистемах. Такий вибір зумовлено високою утилізацією палива та порівняно низькими деградаційними процесами внаслідок невеликої щільності струму.

Безумовно, максимальна питома потужність є також важливим показником. Вона демонструє ефективність роботи КПК при «пікових» навантаженнях. Для зручності аналізу роботи КПК за даними вольт-амперної характеристики вимірюються значення питомої потужності та будується додатковий графік залежності питомої потужності від щільності струму (рис. 2.5). Це надає змогу легко порівняти максимальні значення питомої потужності різних КПК досліджених за однаковими умовами.

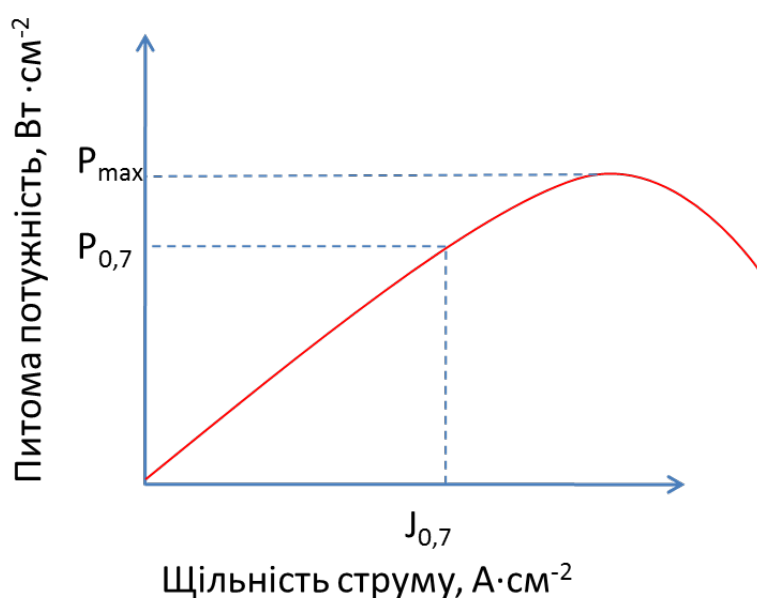


Рисунок 2.5 – Загальний вигляд залежності питомої потужності КПК від щільності струму, який розраховується з вольт-амперної характеристики

РОЗДІЛ 3 ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ 3,5YSZ-NiO АНОДУ-ПІДКЛАДКИ В ПРОЦЕСІ ЙОГО ВИГОТОВЛЕННЯ

Створення більш розвиненої мережі порових каналів аноду-підкладки має забезпечити краще підведення палива до межі анод/електроліт і, відповідно, відвід продуктів реакції назовні. Це у свою чергу має позитивно вплинути на ефективність роботи усієї КПК. Проте, як раніше описувалось, не завжди саме високий рівень пористості є необхідним. Важливішим є досягнення балансу між кількістю, розміром та розподілом пор у структурі аноду. Разом з тим, достатній, як для механічного носія усієї КПК, рівень міцності також є важливим.

У зв'язку із чим проводиться заміна традиційної, як для аноду, керамічної складової 8YSZ (або ж 10Sc1CeSZ) на 3,5YSZ. Очікується, що використання міцнішої керамічної складової дозволить зберегти необхідний, як для аноду, рівень міцності при збільшеній пористості.

3.1 Виготовлення композиційних зразків 3,5YSZ-NiO

Аноди-підкладки виготовляли з механічної суміші порошків 3,5YSZ (рис.2.1а) та NiO (рис.2.1д) (у співвідношенні 40:60-мас.%). Використання агломерованого нанорозмірного порошку 3,5YSZ, разом із крупнішими за розміром частинками NiO зумовлене на основі роботи [76], в якій були досліджені однакові за хімічним складом (10Sc1CeSZ), проте різні за морфологією порошки. Так, кераміка виготовлена зі схожого за морфологічними особливостями порошку продемонструвала вищі значення міцності при однаковій пористості, а також є стійкішою до високотемпературної рекристалізації. Використання NiO замість Ni обумовлено тим, що, як показано в роботах [66, 67], ефективність і тривалість роботи аноду збільшуються при виготовленні його не з порошку металевого нікелю, а з його оксиду, який у процесі першого запуску КПК відновлюється до Ni. Крім того, використання NiO значно полегшує процес виготовлення аноду через вищу

температуру плавлення оксиду, порівняно з металевим нікелем, та можливість спікання аноду на повітрі.

Зміну пористості забезпечували додаванням до механічної суміші порошків гранульований пороутворювач - крохмаль “Таріоса” (рис. 2.1 е). Вважається, що сферичні частинки пороутворювача запобігають утворенню пор з гострими кутами, які є додатковими концентраторами напружень і через це суттєво зменшують міцність зразків. Розмір обраного пороутворювача 5-15 мкм має утворити у структурі аноду мережу порових каналів що полегшать підведення палива до місць реакції.

Було підготовлено механічну суміш порошків 3,5YSZ-NiO без додавання пороутворювача, та з різним вмістом пороутворювача в них 11-, 18-, 24- і 32-об.%, всього 5 складів. Змішування порошків проводили у барабанному млині в етанолі з використанням розмельних тіл з цирконію протягом 24 год. Після розмелу порошки сушили для видалення зайвої вологи і просіювали через сито фракції 0,1 мм.

Однобічним холодним пресуванням на гідравлічному пресі у сталевій прес-формі при тиску 64 МПа виготовлено по десять зразків з кожної партії порошку у формі дисків діаметром 20 мм і товщиною 1,56–1,8 мм. Спікання проводили у повітряній печі VMK1600. Зразки спікали у дві стадії: перша – при температурі 1200 °C і друга – при 1400 °C зі швидкістю нагрівання 200 °C/год. Розмір зразків після кінцевого спікання зменшився: діаметр складав 16,72–16,98 мм, товщина 1,29–1,61 мм.

Пористість зразків вимірювали після кожного етапу виготовлення аноду: попереднього спікання у повітряному середовищі при 1200 °C, наступного спікання при 1400 °C, а також відновлення NiO у водні при 800 °C. Попереднє спікання при 1200 °C є традиційним технологічним кроком, після якого зазвичай на анод-підкладку наноситься шар електроліту, і вже після цього відбувається сумісне спікання при 1400 °C.

3.2 Дослідження впливу вмісту пороутворювача на пористість композиційних зразків 3,5YSZ–NiO

Вплив вмісту пороутворювача (крохмалю) на загальну пористість анодів на різних етапах його виготовлення наведено на рис. 3.1. Зразки без додавання пороутворювача на етапі попереднього спікання при температурі 1200 °С 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).

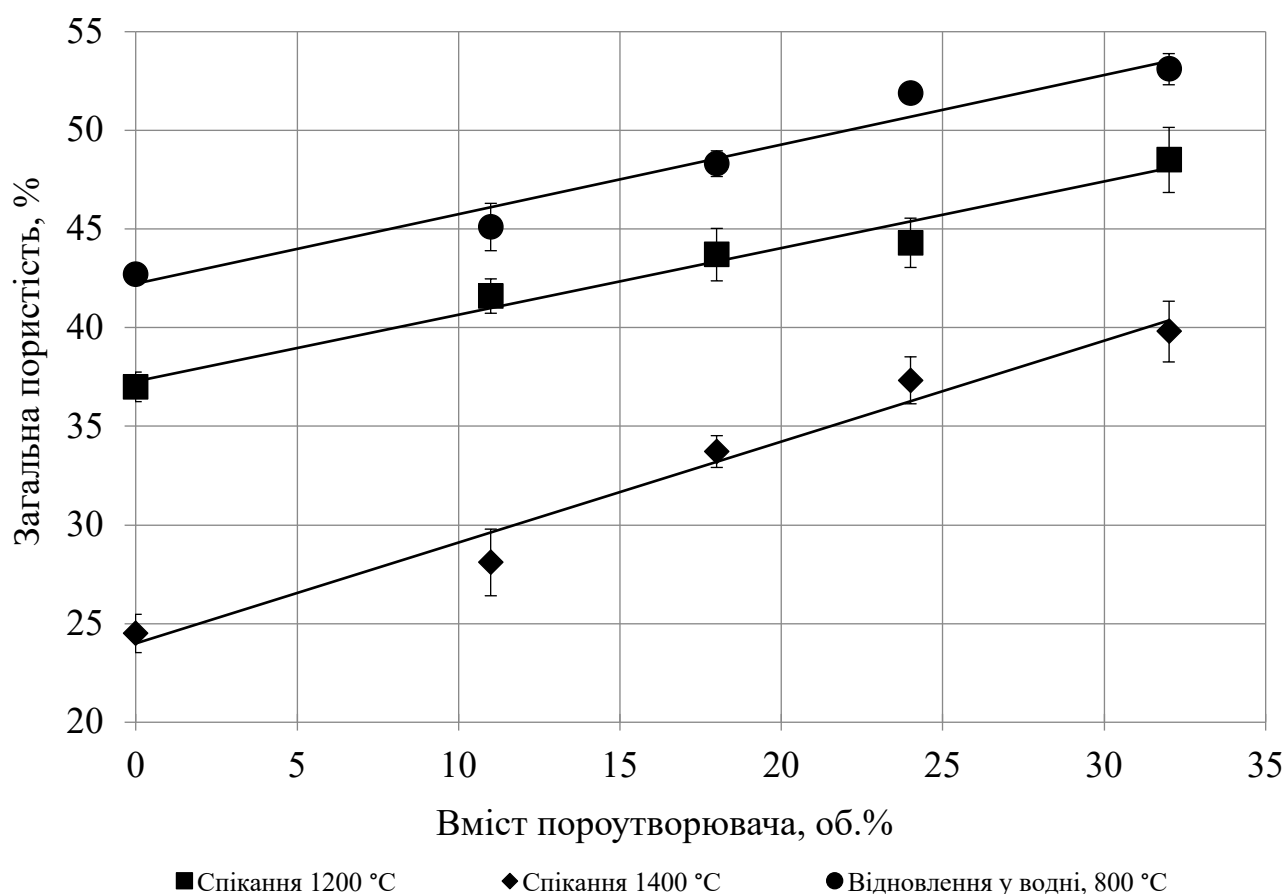


Рисунок 3.1 – Залежність загальної пористості анодів 3,5YSZ–NiO від вмісту пороутворювача на різних етапах виготовлення

На другому етапі спікання, при 1400 °С, пористість зразків зменшується на 7–12,5%, в залежності від вихідного вмісту пороутворювача, порівняно з попереднім

етапом спікання (рис. 3.1). 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.%. У випадку додавання 11- та 18-об.% пороутворювача зміна пористості у процесі спікання складає 12–10%, а при додаванні 24- та 32-об.% – 6,9–8,7%. Невипадково ми говоримо про вихідний вміст пороутворювача, а не про залишкову 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 перетворення NiO в металевий Ni супроводжується збільшенням загальної пористості аноду (рис. 3.1). Контрольні зважування зразків анодів (втрата їхньої 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 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%. Припустимо, що пористість відновлених анодів-підкладок відповідного складу можна орієнтовно оцінювати за пористістю анодів після попереднього спікання при 1200 °C. Це може бути зручним інструментом для визначення кінцевого рівня пористості анодів-підкладок на перших етапах його виготовлення. Для перевірки цього спостереження для інших складів анодів-підкладок необхідні подальші дослідження зміни пористості аноду-підкладки, залежно від співвідношення нікелевої і цирконієвої фаз у ньому. Не випадково ми досліджуємо цей етап спікання анодів. Зазвичай він є проміжним при виготовленні КПК і власне після попереднього спікання при 1200

°C на анод наноситься електроліт, і вже потім проходить кінцеве спікання при 1400 °C.

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. 3.2.

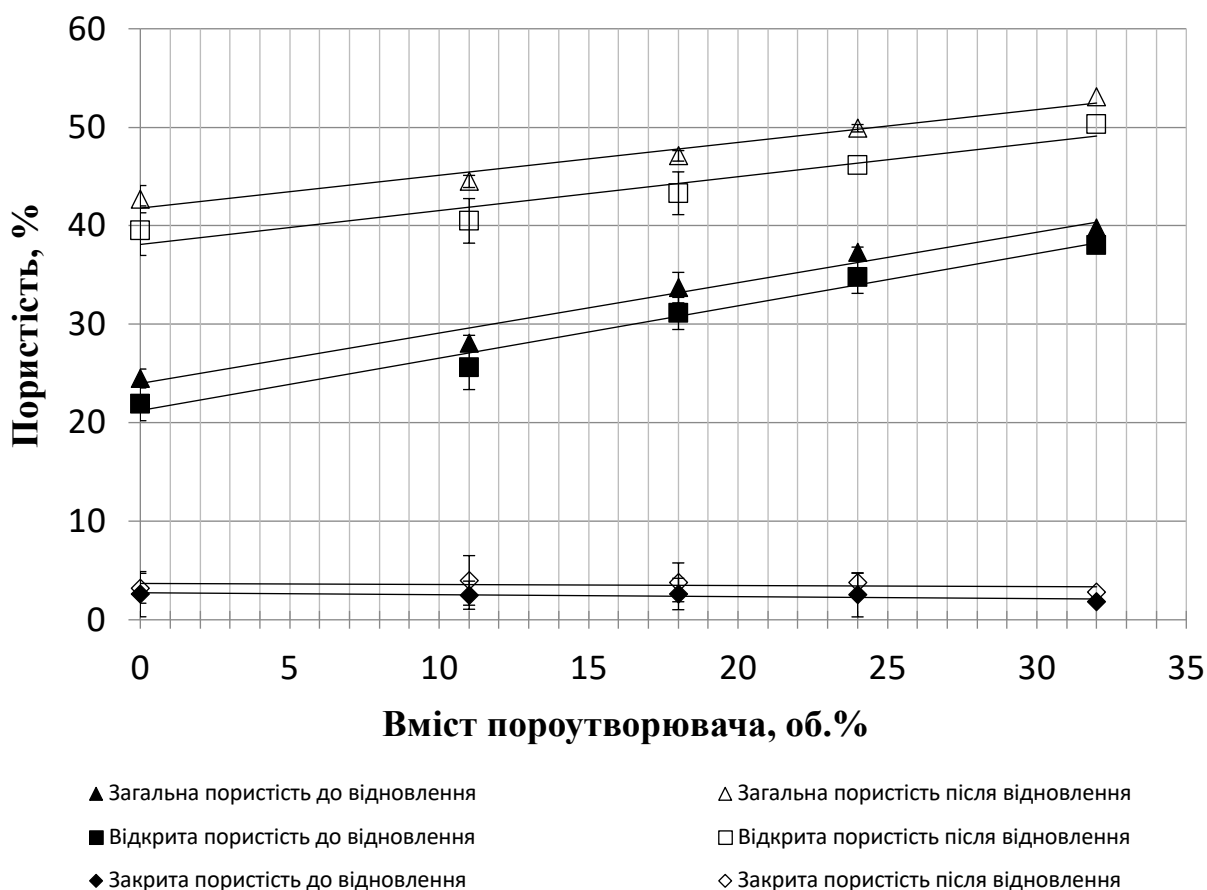


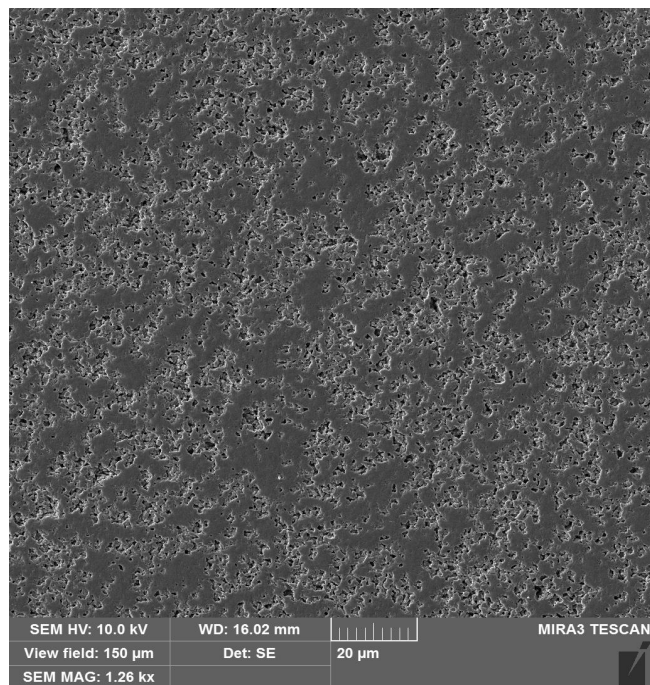
Рисунок 3.2 – Залежність пористості анодів 3,5YSZ–NiO до та після відновлення їх у водні при 800 °C протягом 2 год від вмісту пороутворювача

Видно, що закрыта пористість залишається майже незмінною в усіх зразках анодів незалежно від вмісту пороутворювача і знаходиться в межах 2–4%. Коливання значень закрытої пористості анодів-підкладок до і після відновлення нікелевої фази знаходиться в межах похибки. Очевидно, що ця пористість не пов'язана з нікелевою фазою, яка відновлюється воднем. Також, зважаючи на повне

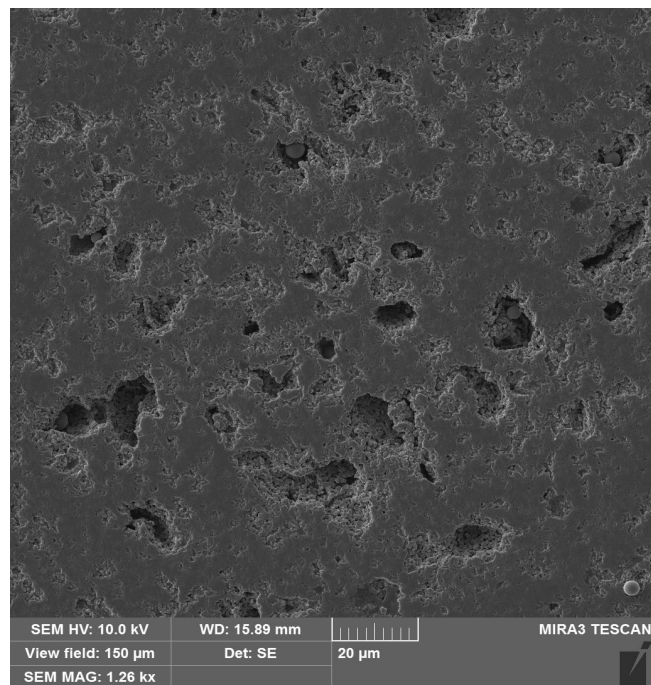
відновлення нікелевої фази в анодах, можна зробити висновок, що, вірогідно, ця залишкова закрита пористість в анодах може існувати лише в цирконієвій фазі. Більше того, ця закрита пористість має бути внутрішньозеренною і, скоріше за все, з'являється у результаті спікання між собою крупних агломератів порошку діоксиду цирконію.

3.3 Дослідження структури композиційних зразків 3,5YSZ–NiO

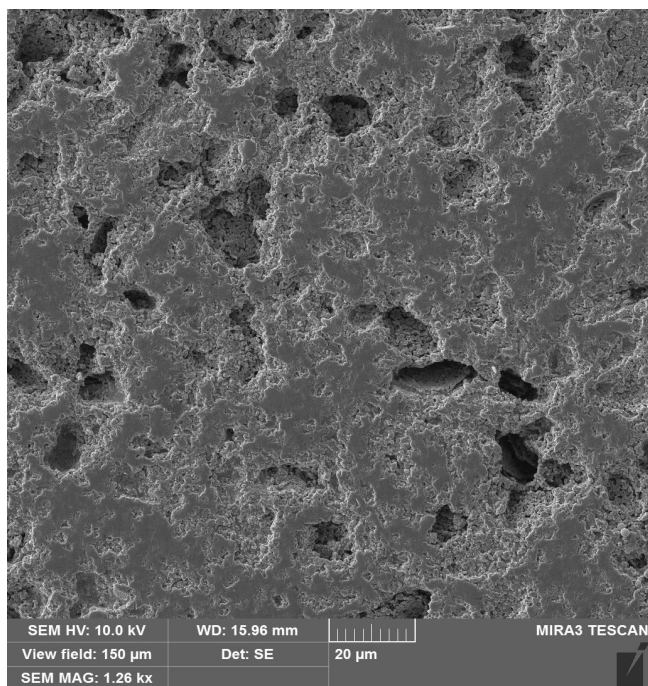
СЕМ зображення поверхні композитів 3,5YSZ–NiO після спікання при 1400 °C наведено на рис. 3.3. В зразках виготовлених без пороутворювача (рис. 3.3а) здебільшого видно витягнуті пори розміром <1 мкм, а також 1-3 мкм. Можна зробити висновок, що ці діапазони розмірів характерні саме особливостями спікання порошків NiO та 3,5YSZ. Для більш інформативного аналізу дані представлено у вигляді гістограм по розподілу пор за розмірами (рис. 3.4). Видно, що переважна більшість (59%) – це пори <1 мкм, решта це 1-3 мкм. В зразках з вихідним вмістом 11-об.% пороутворювача (рис. 3.3б) вже чітко видніються сферичні та овальні пори розміром 3-5 мкм (~9%), а також >5 мкм (~3%).



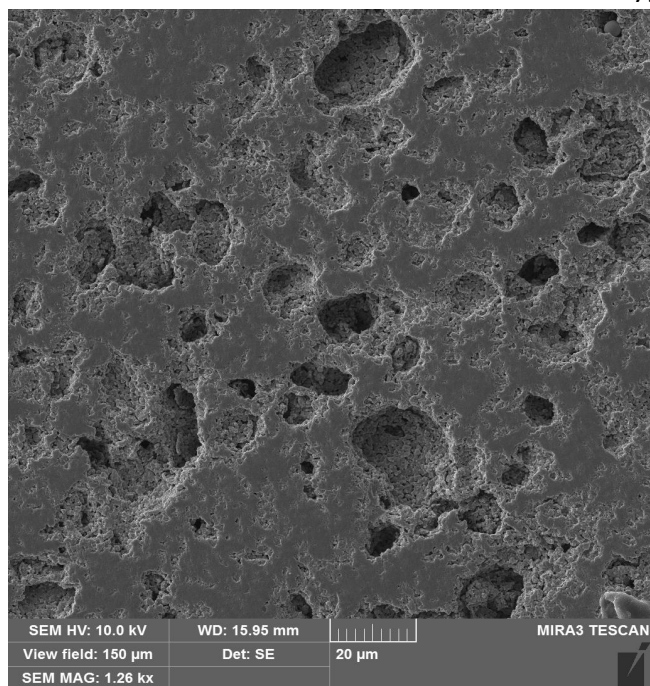
а



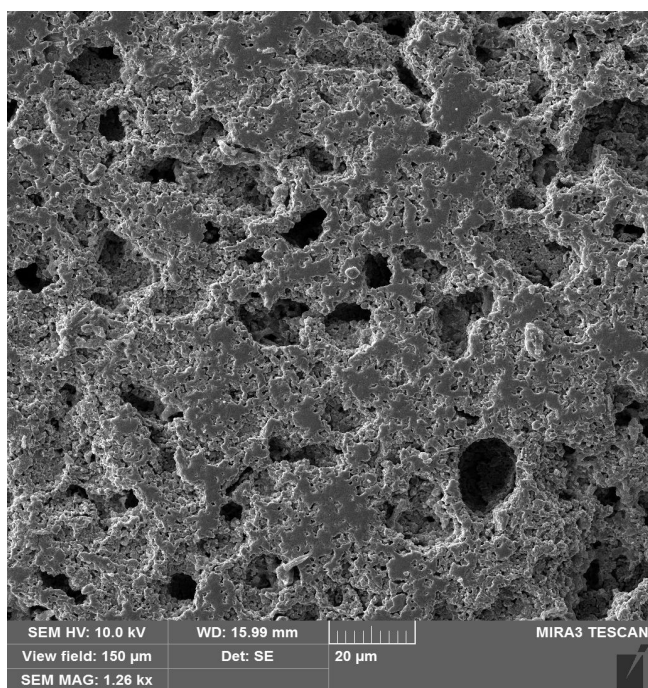
б



В



Г



Д

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

Рисунок 3.3 – СЕМ зображення поверхні зразків 3,5YSZ–NiO, спечених при 1400 °C, із різним вмістом пороутворювача

При подальшому збільшенні вихідного вмісту пороутворювача зі знімків (рис. 3.3 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. 2.1е). 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.

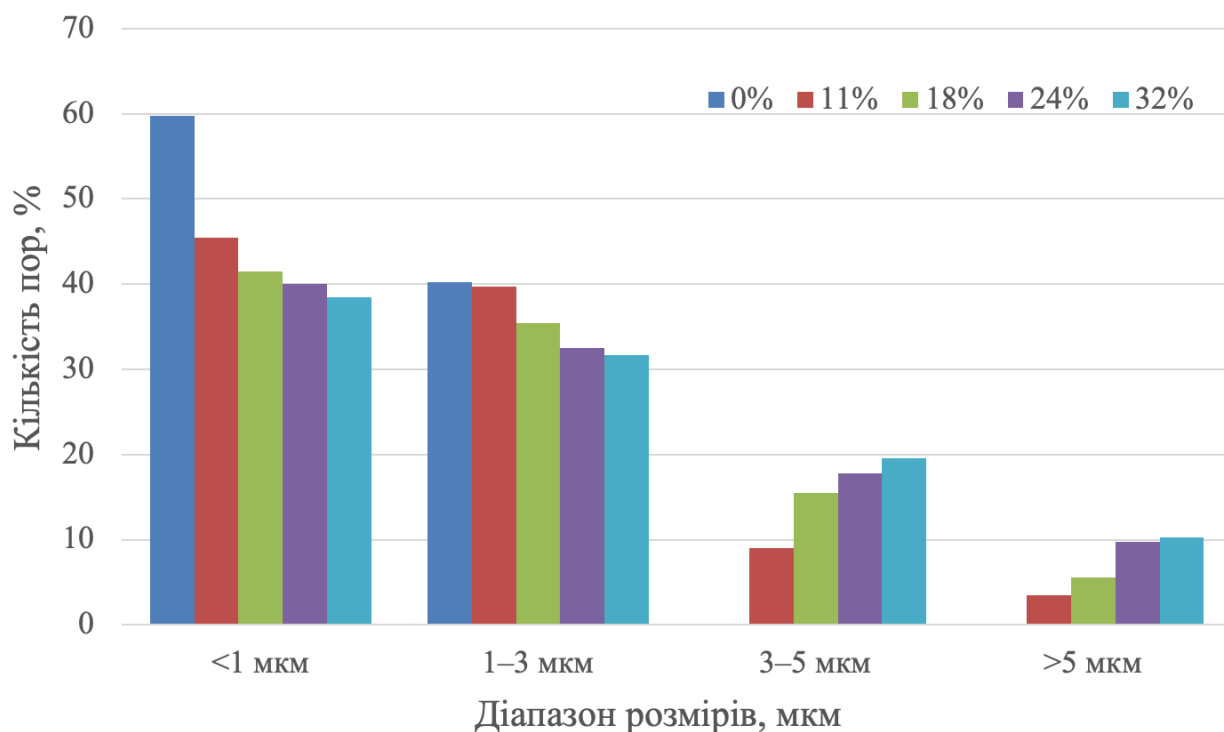
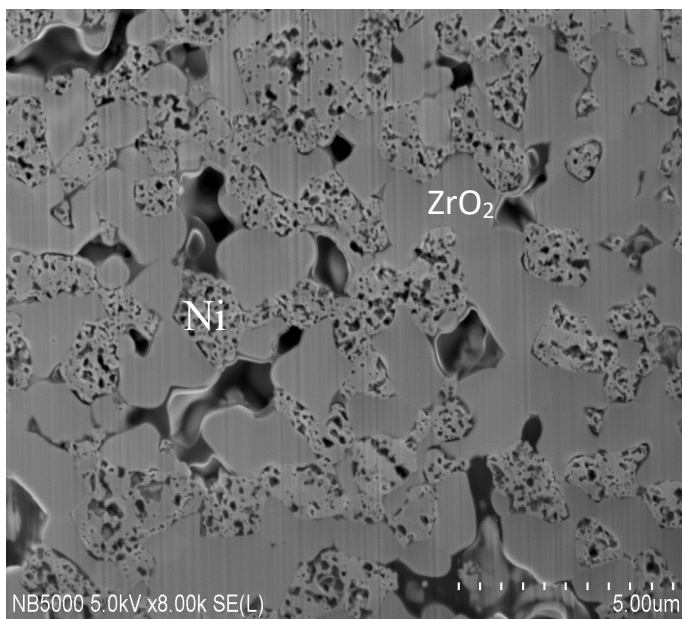
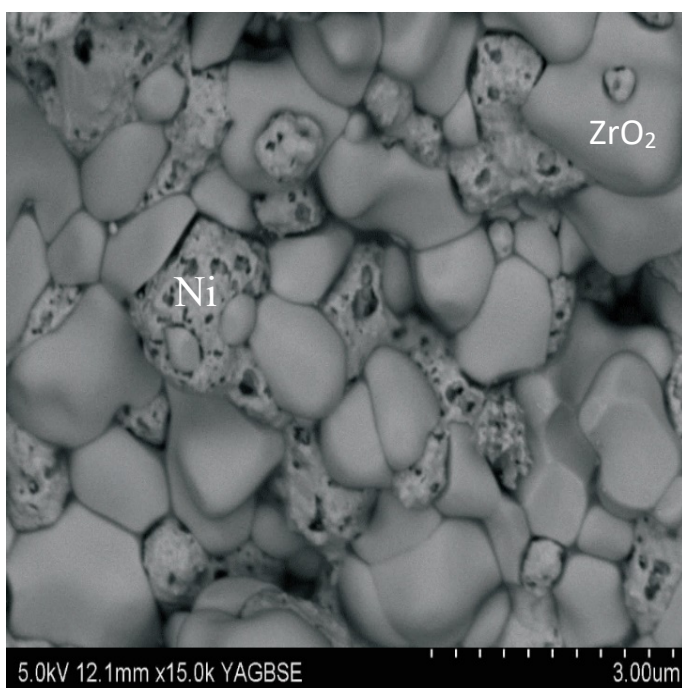


Рисунок 3.4 – Гістограма розподілу пор за розмірами зразків 3,5YSZ–NiO, спечених при 1400 °C, із різним вмістом пороутворювача

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. 3.5 наведено зображення шліфа та зламу кермету Ni–ZrO₂, утвореного відновленням нікелю композиту NiO–ZrO₂ у H₂ при 800 °C протягом 2 год [153].



а



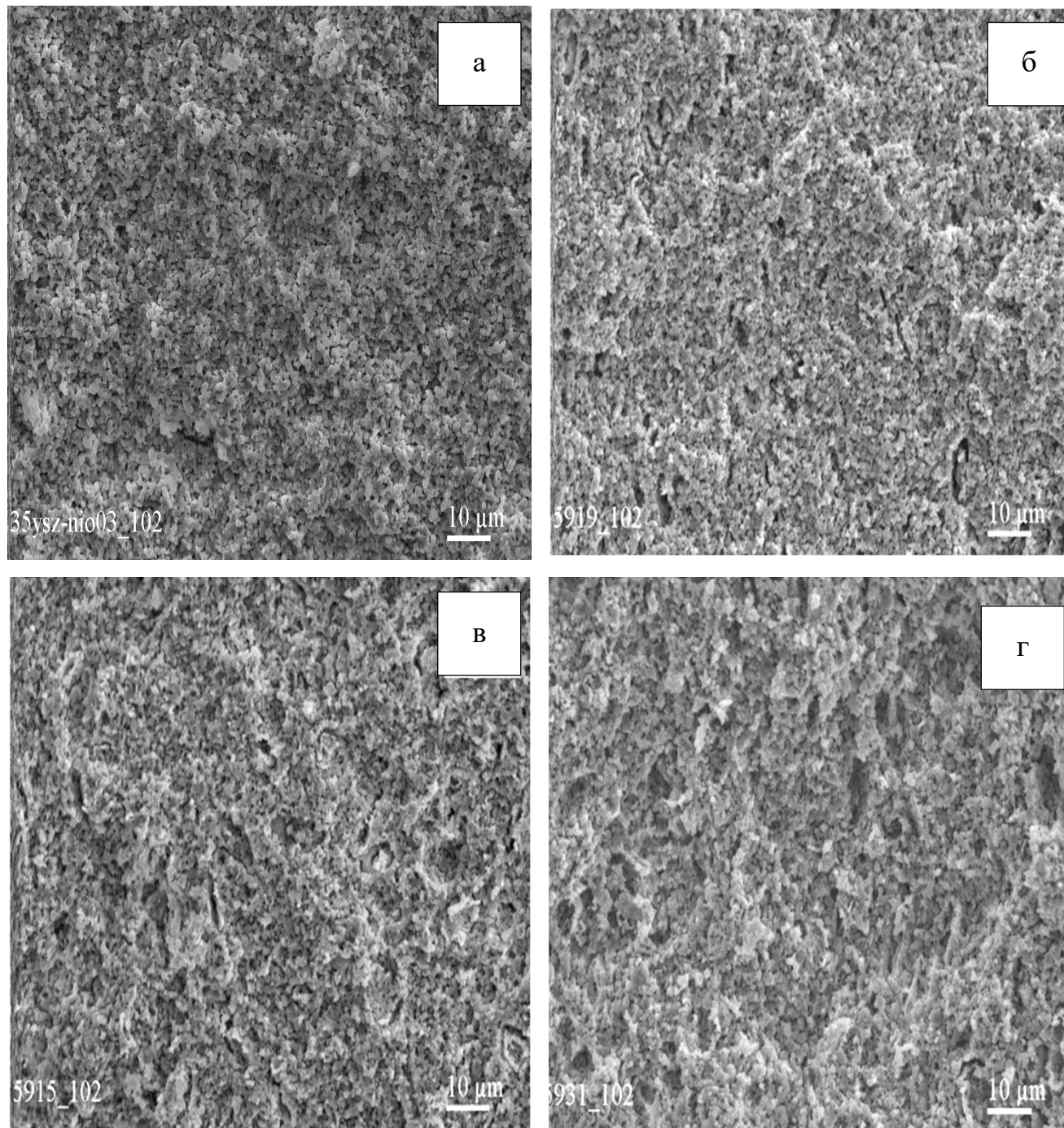
б

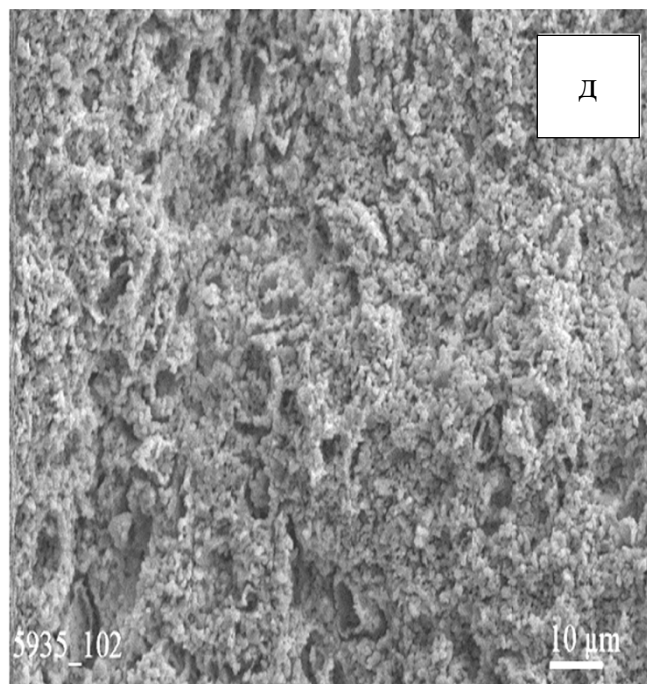
а – шліф; б – злам

Рисунок 3.5 – СЕМ зображення композиту $\text{ZrO}_2\text{-NiO}$, відновленого у водні при 800 °С протягом 2 год [153]

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. 3.6.





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

Рисунок 3.6 – СЕМ-зображення зламів анодів 3,5YSZ–NiO, спечених при 1400 °С до відновлення у водні, із різним вмістом пороутворювача

Міцність нікель-цирконієвого композиту визначається якістю з'єднань між окремими частинками [154]. У випадку, коли ці контакти є недостатньо міцними, руйнування відбувається переважно вздовж меж зерен – такий механізм відомий як міжзеренне руйнування. Якщо ж з'єднання між частинками перевищують за міцністю самі зерна, тріщина поширюється крізь їхній об'єм, що відповідає внутрішньозеренному руйнуванню. Цей тип зазвичай супроводжується утворенням великих фасеток відколу, розмір яких, як правило, близький до розміру самих зерен. Часто в композиційних матеріалах спостерігається змішаний характер руйнування, коли одночасно проявляються обидва зазначені механізми.

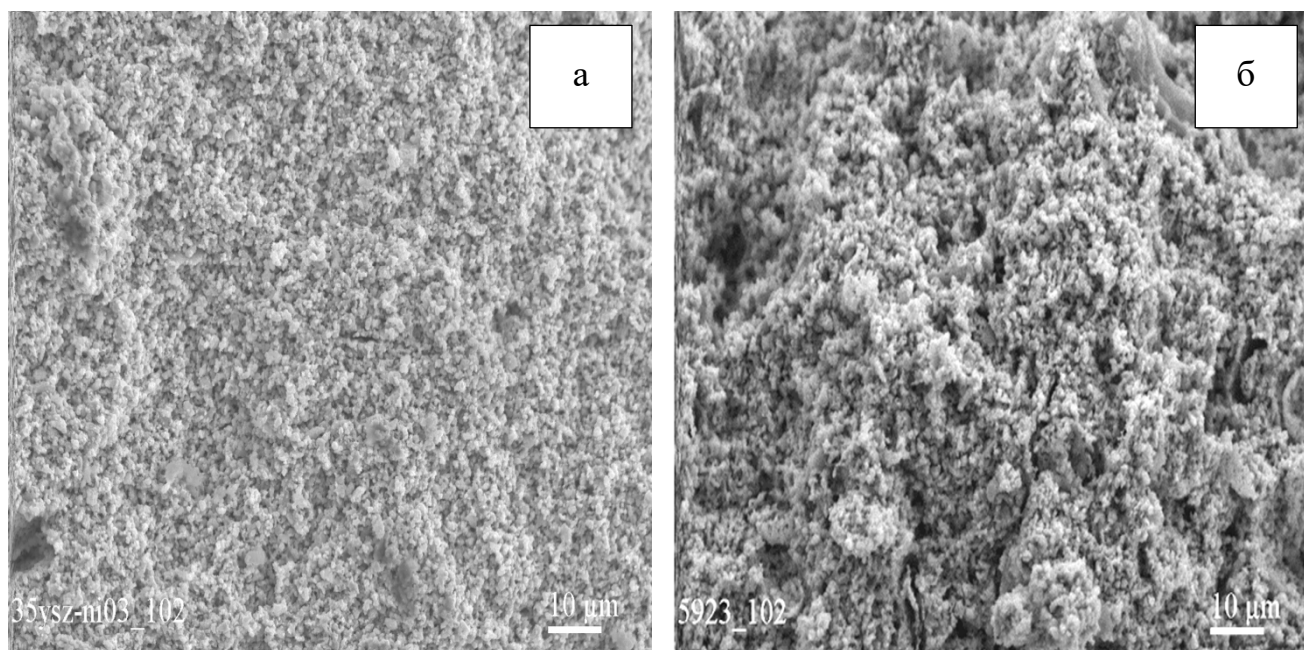
В зразках, виготовлених без додавання пороутворювача (рис. 3.6, а) наявні відносно плоскі ділянки, які можуть свідчити про змішаний механізм руйнування відколом по тілу зерна, а також міжзеренним.

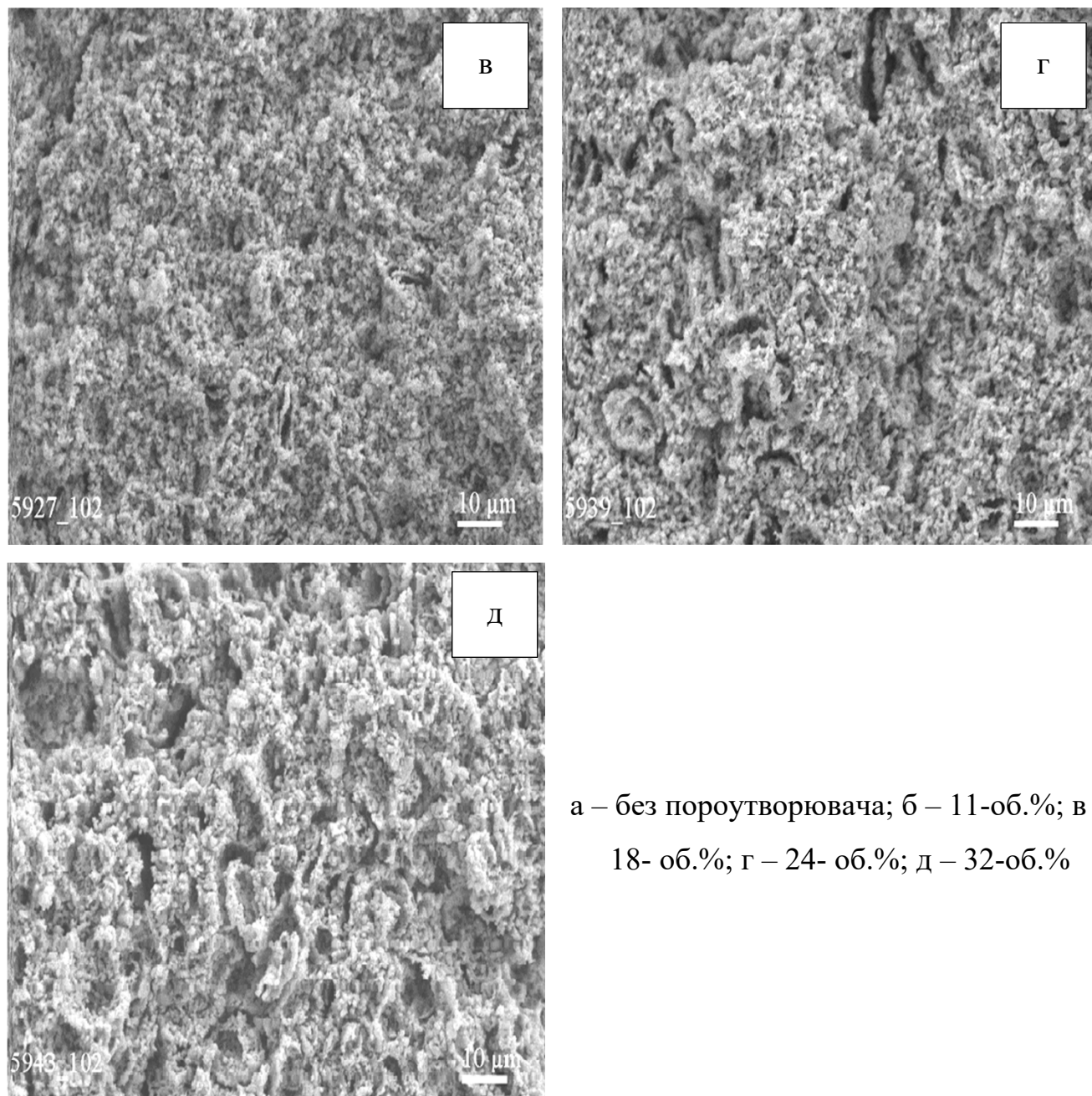
Як і у випадку аналізу поверхні зразків, у структурі зламів композитів виготовлених з додаванням пороутворювача спостерігається вже більше великих пор. Відзначається, що в зламах зразків з вихідним вмістом 11-об.% (рис. 3.6, б)

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. 3.6, в,г,д), тобто відбувається механізм руйнування по межах зерен. Окремі пори, ідентичні за розміром частинкам вихідного крохмалю, рівномірно вкривають всю поверхню зламу (рис. 3.6, 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.

Варто зазначити, що зі збільшенням кількості пороутворювача грубішає будова зламу. У ньому збільшується кількість структурних утворень, схожих на порожні мушлі, які утворюються в результаті покриття крупних (чи навіть об'єднаних) частинок пороутворювача дрібнішими частинками ZrO_2 та NiO . У результаті вигорання пороутворювача залишаються пустотілі гранули, які і виглядають як порожні мушлі.

У структурі зламів відновлених зразків (рис. 3.7) спостерігається більше дрібних пор, які утворились у результаті перетворення частинок NiO в частинки металевого нікелю.





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

Рисунок 3.7 – СЕМ зображення зламів анодів 3,5YSZ–NiO, спечених при 1400 °С відновлених у водні при 800 °С протягом 2 год, із різним вмістом пороутворювача

Відмічається, що для всіх відновлених композитів характерним є міжзеренний мікромеханізм руйнування.

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 ~25-40 нм). В залежності від їх кількості, розмірів та розподілу в структурі вони по різному будуть впливати на механічну міцність та електричну провідність.

3.4 Вплив пористості композиційних зразків 3,5YSZ–NiO на їх міцність та електричну провідність до та після відновлення у водні

Міцність анодів з різним вмістом пороутворювача досліджено після спікання при 1400 °C та після відновлення нікелю воднем при 800 °C. Результати досліджень міцності анодів залежно від загальної пористості наведено на рис. 3.8.

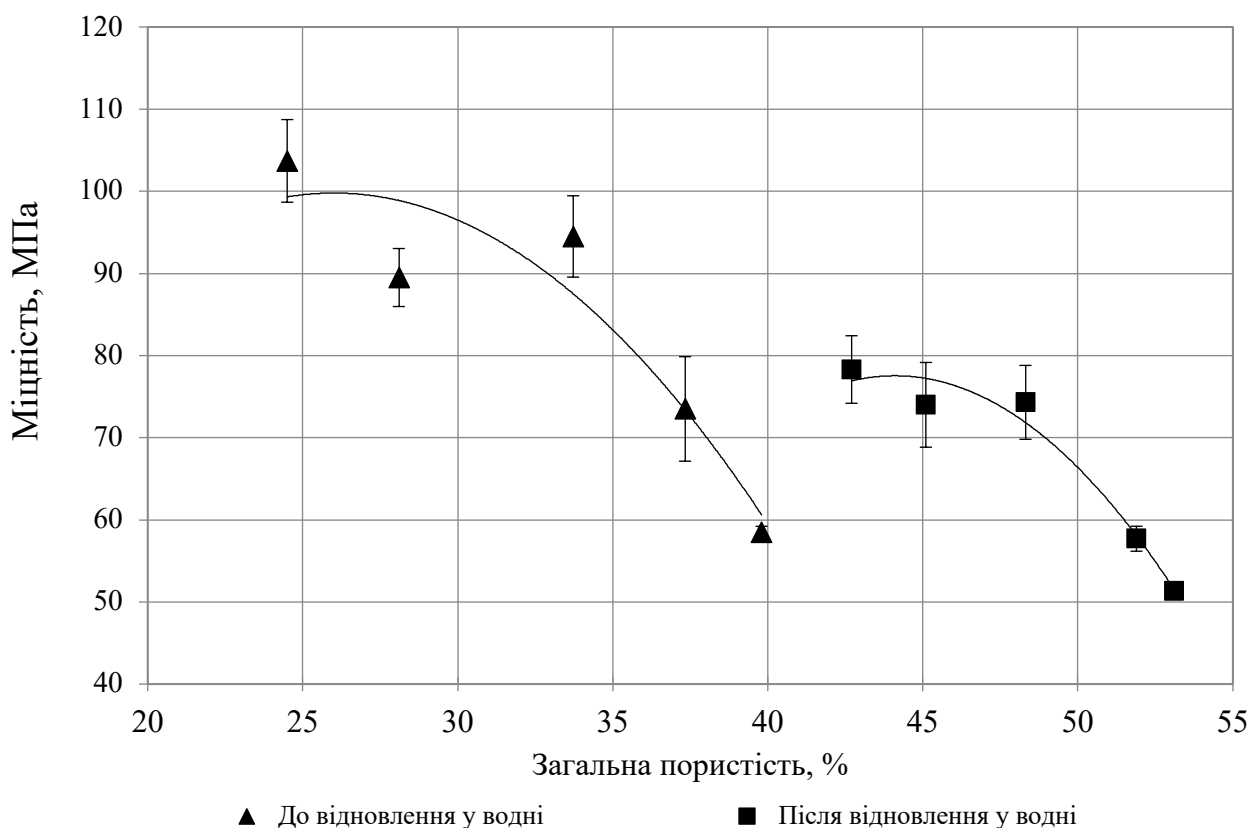


Рисунок 3.8 – Залежність міцності анодів 3,5YSZ–NiO, спечених при 1400 °C у повітрі, до і після відновлення у водні при 800 °C протягом 2 год від загальної пористості

Видно, що міцність зразків до і після відновлення зменшується при збільшенні вихідного вмісту пороутворювача який обумовлює рівень кінцевої пористості (рис. 3.1). 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, [155]. 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 [156-159]. Відповідно до робіт [160, 161] 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. 3.9).

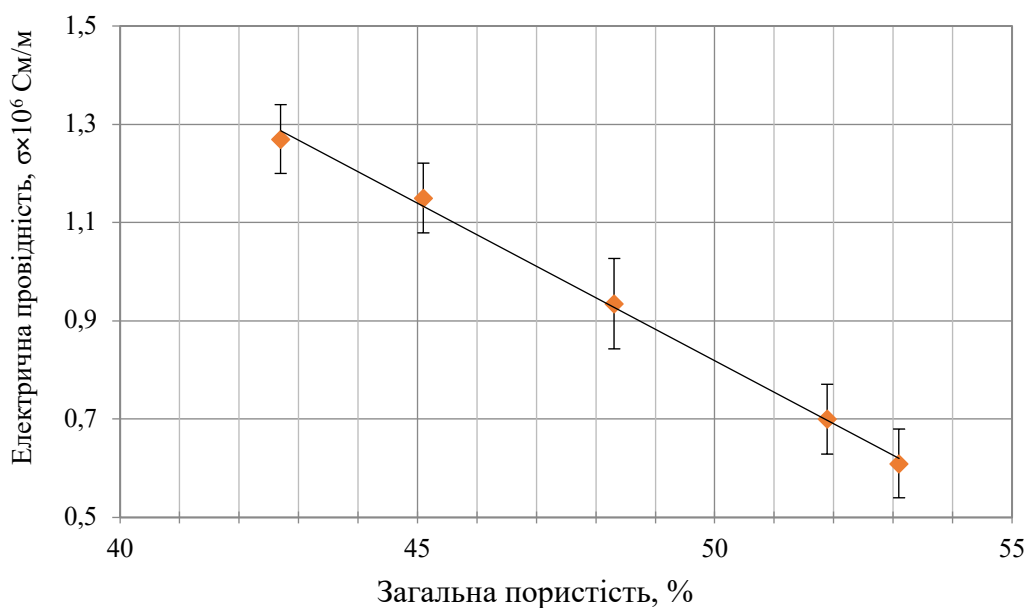


Рисунок 3.9 – Залежність електричної провідності анодів 3,5YSZ–Ni, спечених при 1400 °С у повітрі, після відновлення у водні при 800 °С протягом 2 год від загальної пористості

Видно, що зі збільшенням пористості (непровідної фази) в анодах-підкладках їх електропровідність зменшується лінійно, у той час, коли міцність цих же зразків змінюється немонотонно, з деяким збільшенням у зразках з пористістю ~47%, що відповідає також і ростові міцності композиту NiO–ZrO₂ при пористості ~32% (рис.3.8). 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 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.

Пористий кермет Ni–ZrO₂ має дві електронно-непровідні фази — власне пори і ZrO₂. Щодо електричної провідності такого композиту, в літературі є наявний доробок для визначення електропровідності композиційних систем, залежно від

вмісту в них непровідної фази [162], відповідно до чого питома електрична провідність кермету описується рівнянням:

$$\lambda_{\text{см}} = \lambda_1 \cdot (1 - 1,5 \cdot \theta_3), \quad (3.1)$$

де $\lambda_{\text{см}}$ та λ_1 — питома електрична провідність кермету та провідної фази відповідно; θ_3 — об'ємна доля вмісту непровідної фази.

Вміст непровідної фази складається з пористості та об'ємного вмісту 3,5YSZ і може бути визначений як

$$\theta_3 = \theta_0 + \Pi, \quad (3.2)$$

де θ_3 — загальний об'ємний вміст непровідної фази аноду; θ_0 — об'ємний вміст 3,5YSZ; Π — загальна пористість анодів після відновлення.

Вміст NiO і 3,5YSZ в твердій фазі в анодах-підкладках складав 58 та 42-об.%, відповідно, але після відновлення об'єм нікелю змінювався, а отже змінювався і склад, в результаті чого склад кермету став 45-об.% Ni–55-об.% 3,5YSZ. Знаючи об'єм пористості в зразках було знайдено вміст електропровідної фази, котрий змінювався в межах 21–25-об.%. що й забезпечує електричну провідність всього композитного аноду. Існує уявлення [67], що зерна нікелевої фази при відновленні у водні практично не змінюють своїх вихідних розмірів і перетворюються на металеву губку. Це дозволяє зберегти попередньо утворені контакти між частинками нікелевої фази і після її відновлення та, відповідно, забезпечити електричну провідність анодного композиту.

Наведена на рис. 3.9 електрична провідність $\lambda_{\text{см}}$ розроблених анодів-підкладок Ni–3,5YSZ добре описується співвідношенням

$$\lambda_{\text{см}} = \lambda_1 \cdot (1 - 1,2 \cdot \theta_3), \quad (3.3)$$

де λ_1 — питома електропровідність нікелю; θ_3 — розрахована об'ємна доля вмісту непровідної фази. Коефіцієнт перед θ_3 дорівнює 1,2 зі стандартним відхиленням $\pm 0,005$ та істотно відрізняється від наведеного у формулі (3.1). Ця відмінність, вірогідно, обумовлена нанорозмірними морфологічними особливостями пор, які

утворюються при відновленні нікелю у водні. Дійсно, як свідчить дослідження особливостей будови композиту NiO-ZrO_2 , за різних умов відновлення нікелю будова частинок відновленого Ni істотно залежить як від концентрації водню у відновному газі, так і від часу відновлення [67, 153]. Очевидно, що розмір частинок Ni -фази не завжди збігається з розміром його NiO -попередника і більше залежить від часу перебування його у водні та, особливо, тривалості окисно-відновної обробки.

Властивості відновлених анодів-підкладок з різним вихідним вмістом пороутворювача, їх склад, значення загальної пористості, міцності та електричної провідності наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – 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	$0,61 \cdot 10^6$

Для порівняння, в роботі [128] композит Ni-8YSZ демонстрував міцність 110 та 45 МПа, при пористості 25 та 38%, відповідно. Фактично, використання 3,5YSZ замість традиційної 8YSZ при однаковому рівні пористості дозволяє зберегти майже вдвічі вищі значення міцності, а отже є доцільним для виготовлення саме аноду-носія з даним складом.

Результати рентгенофазового аналізу зразків наведено на рисунку 3.10. 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 °C, а також після їх відновлення у водні при 800 °C (перетворенні в кермет 3,5YSZ-Ni) не утворюється ніяких 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.

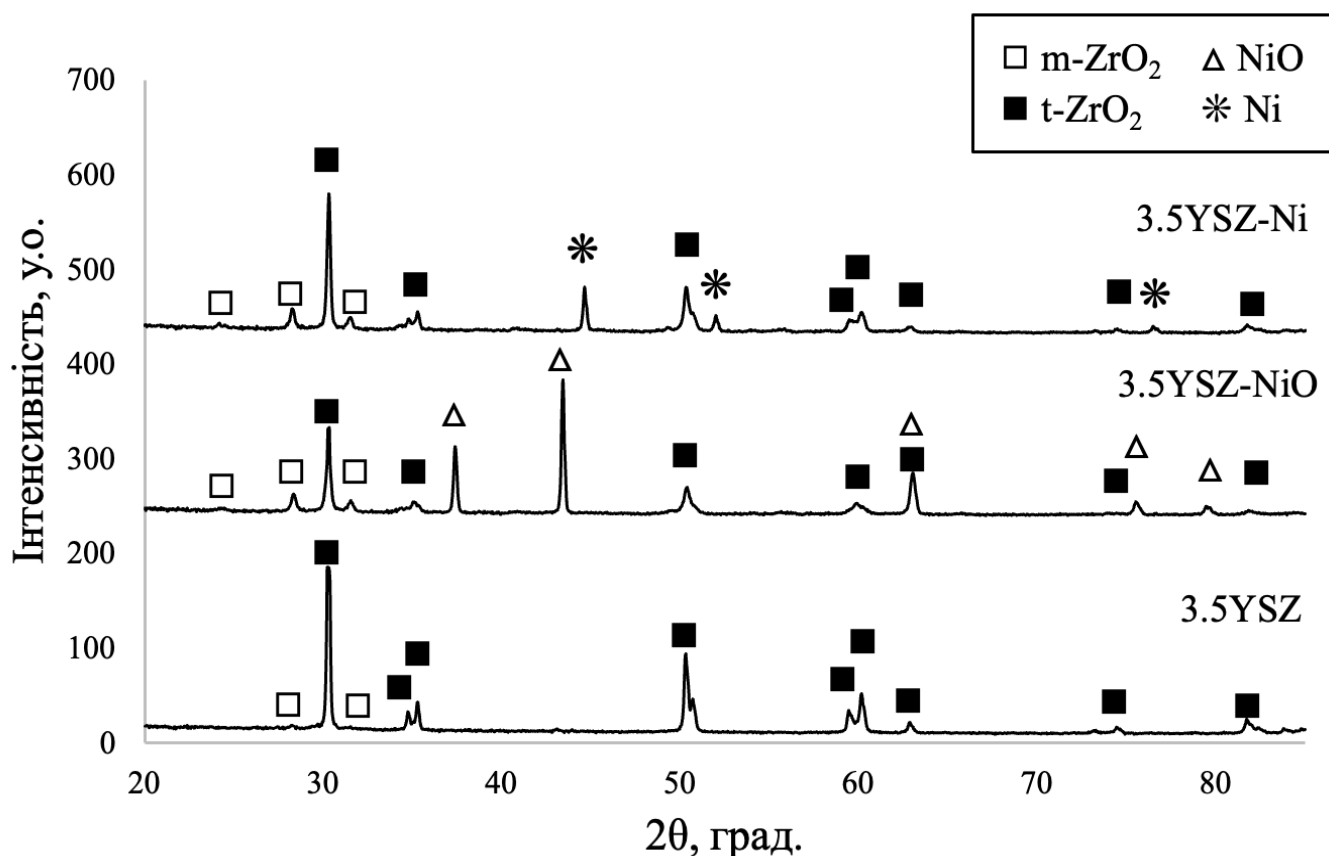


Рисунок 3.10 – Фрагменти дифрактограм зразків спечених при температурі 1400 °C

Отримані результати добре корелюють з літературними [163], в котрих також показано що під час виготовлення нікель-цирконієвих композитів не утворюються

нові фази. Також, відзначимо що на дифрактограмах відсутні сліди вуглецю, що свідчить про повне вигорання використовуваного пороутворювача.

3.5 Висновки до розділу 3

1. Проведено заміну керамічної складової в нікель-цирконієвому аноді-підкладці з традиційної 8YSZ на 3.5YSZ з метою забезпечення необхідної міцності при збільшенні пористості.

2. Досліджено вплив пористості, зміна якої забезпечувалась додаванням сферичного крохмалю як пороутворювача, на механічну міцність аноду 60 NiO–40% (мас.) 3,5YSZ до та після відновлення нікелю, а також на його електричну провідність після відновлення. Застосування частково-стабілізованого діоксиду цирконію (3,5YSZ) для керамічної складової аноду-підкладки є доцільним, оскільки дозволяє зберегти оптимальні, як для аноду носія, значення міцності і пористості відновленого аноду Ni–3,5YSZ, а саме 74,3 МПа і 47,1% відповідно.

3. Залежність пористості аноду на всіх етапах його виготовлення (попереднього спікання при 1200 °С, спікання при 1400 °С та після відновлення нікелю) від вихідного вмісту пороутворювача є фактично лінійною. Кожен етап виготовлення аноду змінює його пористість на сталу величину незалежно від вихідного вмісту пороутворювача.

4. Зі збільшенням вмісту пороутворювача з 11 до 32% (об.) загальна пористість спечених при 1400 °С композитів збільшується з 28,1 до 39,8%, а відновлених у водні — з 44,5 до 53,1%.

5. Залежність міцності анодів-підкладок від їх пористості має нелінійний характер. Показано, що в досліджуваних діапазонах пористості, можливе збільшення міцності композитів разом зі збільшенням їх пористості.

6. Електрична провідність відновлених анодів зі збільшенням у них поруватості зменшилась вдвічі (з $1,27 \cdot 10^6$ до $0,61 \cdot 10^6$ См/м) і практично лінійно залежить від поруватості. Залежність електропровідності зразків 45 Ni–55% (об.)

3,5YSZ від вмісту непровідної фази в них в межах 75–79% (об.) може бути описана рівнянням $\lambda_{\text{см}} = \lambda_1(1 - 1,2 \cdot \theta_3)$.

7. Оптимальні, як для аноду-підкладки, кількість та розподіл пор за розмірами, міцність, та електропровідність забезпечуються додаванням у суміш порошків 60% (мас.) NiO–40% (мас.) 3,5YSZ пороутворювача (крохмалю) в кількості 11 та 18% (об.).

8. Встановлено, що в процесі виготовлення композитів 3,5YSZ-NiO, та після їх відновлення у водні не відбувається проміжних фаз.

РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЗАМІНИ КЕРАМІЧНОЇ СКЛАДОВОЇ АНОДУ НА РОЗШИРЕННЯ РЕАКЦІЙНОЇ ЗОНИ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КПК

Метою даного розділу є оцінка впливу фазового складу аноду на ефективність роботи всієї паливної комірки. Для цього при виготовленні анодів КПК буде використано два схожих за морфологічними властивостями, проте різних за фазовим складом порошки.

В КПК типу 1 в якості керамічної складової аноду використовували порошок 3.5YSZ (рис. 2.1 а), котрий має забезпечувати високу міцність КПК, але має нижчу іонну провідність в порівнянні з традиційними 8YSZ та 10Sc1CeSZ. Тобто, в цьому випадку 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 (рис. 2.1 г), яка має поширювати реакційну зону в середину аноду.

4.1 Виготовлення керамічних паливних комірок

Для виготовлення анодів суміші порошків 3,5YSZ-NiO (60-мас.%) і 10Sc1CeSZ-NiO(60-мас.%) були виготовлені в барабанному млині в спирті за допомогою цирконієво-керамічних розмельних тіл. Процес змішування тривав протягом 24 год. Після змішування спирт з сумішшю було випаровано при температурі 80-90°C. Порошки просіювали через сито 0,1 мм, щоб досягти однорідності і вузький розподіл частинок за розмірами. Після цього, з шихти однобічним пресуванням виготовлювались анодні зразки у формі дисків з діаметром 30 мм і товщиною ~1 мм. Попереднє спікання зразків анодів проводили на повітрі при температурі 1200°C (піч VK 1600 Linn, Німеччина).

Електроліт складу 8YSZ (Tosoh, Японія) було нанесено на аноди 3,5YSZ-NiO і 10Sc1CeSZ-NiO за допомогою машини трафаретного друку (DEK Model 248).

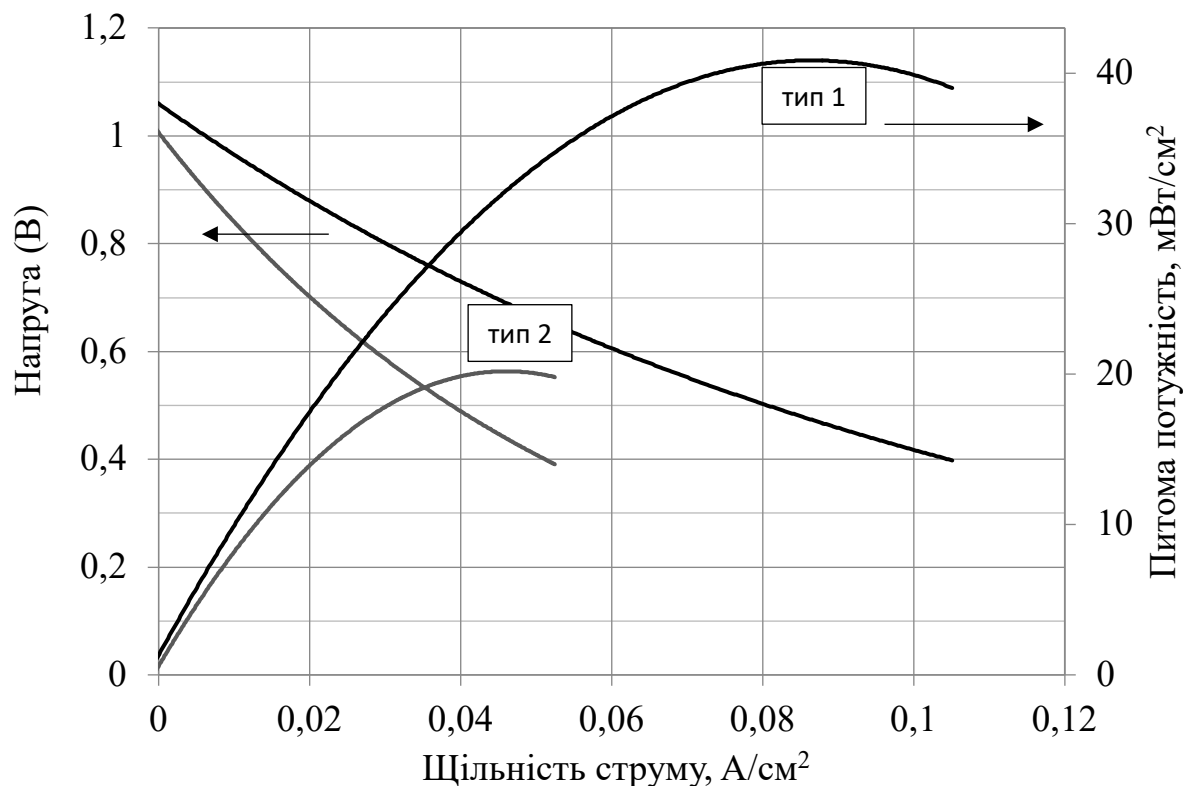
Електролітна паста була зроблена шляхом змішування порошку 8YSZ з органікою Heraeus 737V на трьох валковому змішувачі Exakt 50. Напівкомірки (анод з електролітом) спікались на повітрі при температурі 1400°C. Катод LSM-8YSZ (LSM: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$) наносився на півкомірки 3,5YSZ-NiO/8YSZ і 10Sc1CeSZ-NiO/8YSZ пензликом і спікався при температурі 1175°C. В результаті були виготовлені два типи комірок – анод 3,5YSZ- NiO /електроліт 8YSZ/катод LSM та анод 10Sc1CeSZ- NiO/ електроліт 8YSZ/ катод LSM, які надалі будуть позначені як КПК типу 1 та КПК типу 2, відповідно.

Також було виготовлено КПК типу 3. Електроліт складу 10Sc1CeSZ наносився на анодні підкладки 10Sc1CeSZ-NiO та спікався за однаковим режимом з 8YSZ. На ці півкомірки також наносився катодний бар'єрний шар 20-моль.% $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (GDC). Він попереджає не бажані дифузійні процеси між електролітом 10Sc1CeSZ і катодом LSCF, які отруюють електроліт. Катод LSCF-8YSZ (LSCF: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$) наносився наверх катодного бар'єрного і спікався при температурі 1175°C.

4.2 Дослідження електричних властивостей та структури розроблених керамічних паливних комірок

Дослідження електричних властивостей КПК проводили з використанням палива $\text{H}_2\text{-Ar}$ (70-об. %) і повітря у якості окисника надходить анодом і катодом при швидкості потоку $90 \text{ мл}\cdot\text{хв}^{-1}$, відповідно. Робоча температура складала 800°C. Одні з основних характеристик ефективності роботи КПК, за допомогою яких можна порівняти різні паливні комірки між собою, – це її питома потужність при напрузі 0,7 В та максимальне значення питомої потужності. На рисунку 4.1 наведено вольт-амперна характеристика КПК типу 1 та типу 2. Обидва типи КПК продемонстрували однаковий рівень напруги при розімкнутому колі близько 1.03 В при 800°C, що свідчить про гарну газонепроникність електролітної стрічки 8YSZ. 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.

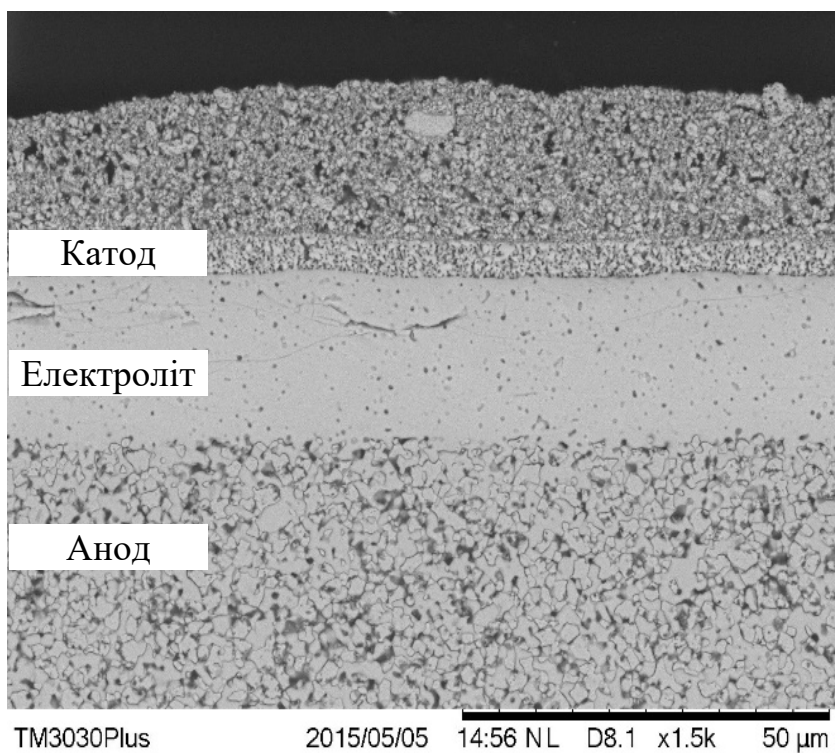


тип 1 – анод 3,5YSZ-Ni/електроліт 8YSZ/катод LSM-8YSZ;
 тип 2 – анод 10Sc1CeSZ-Ni/електроліт 8YSZ/катод LSM-8YSZ

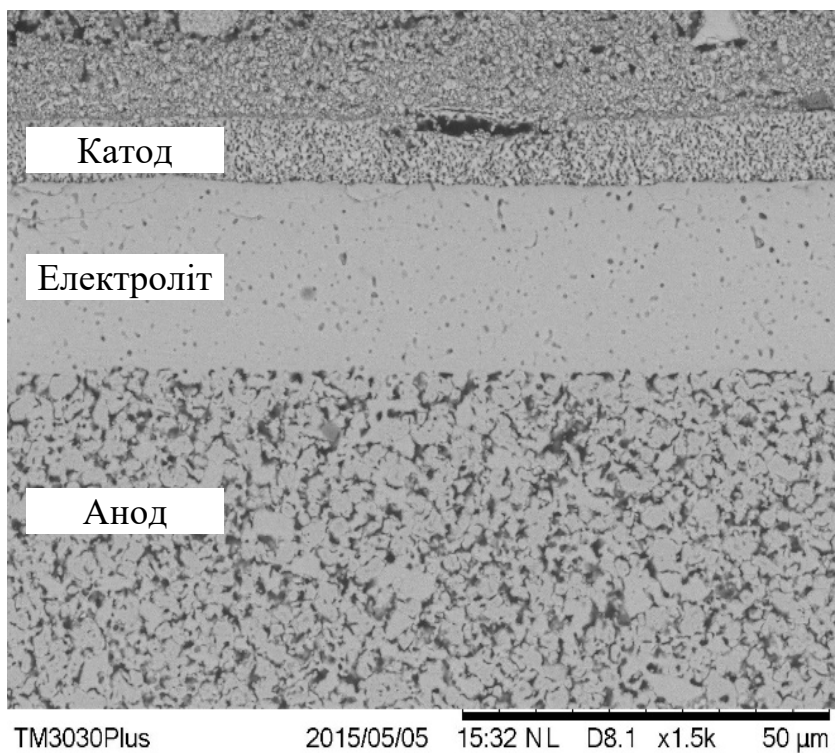
Рисунок 4.1 – Електричні властивості КПК різних типів

Після випробувань КПК була досліджена їхня структура, яка наведена на рисунку 4.2. 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 4.2. 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.



а



б

Рисунок 4.2 – СЕМ зображення поперечних шліфів КПК типу 1 (а) та 2 (б)

Однаковий метод синтезу вихідних порошків 3,5YSZ та 10Sc1CeSZ 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 4.3 а. Видно, що розподіл пор та нікелевої і цирконієвої фаз в анодах є рівномірним, що демонструє рисунок 4.3 а та 4.3 б. 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.

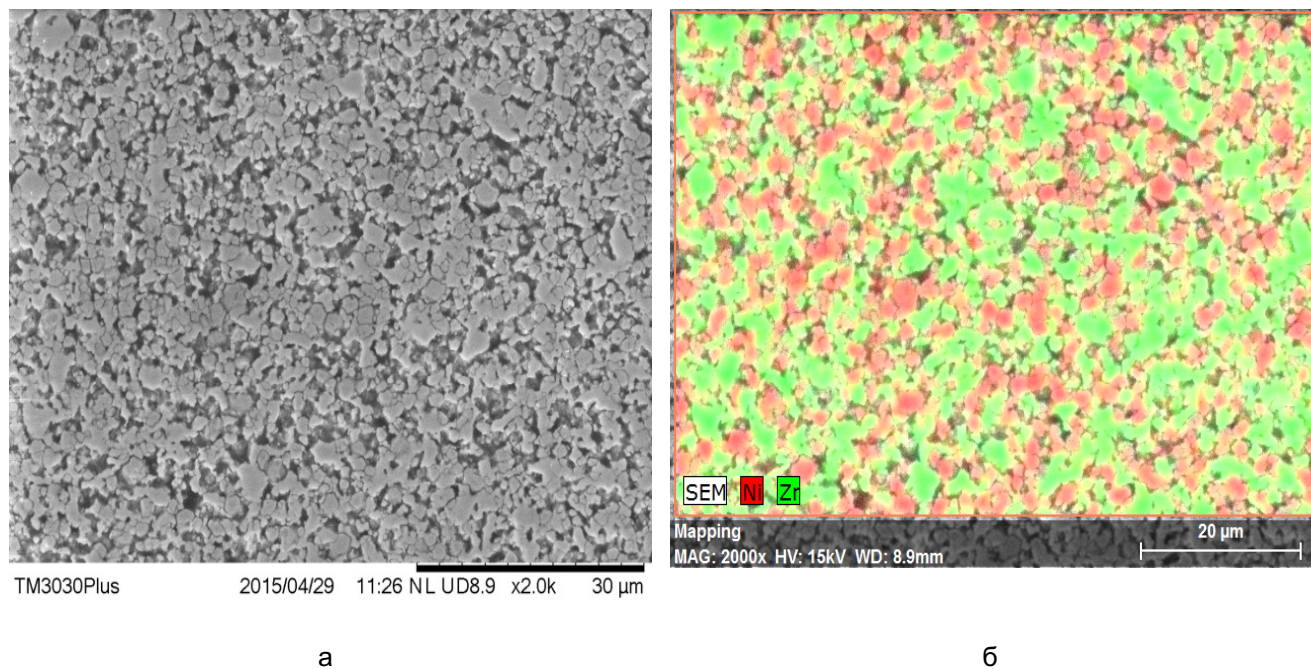


Рисунок 4.3 – СЕМ зображення поперечного шліфа спеченої анодної підкладки – а; та EDX розподіл елементного складу – б: цирконієва (зелений колір) і нікелева (червоний колір) фази.

Наступною можливою причиною такою різницею 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 4.4. Видно, що вміст ітрію на межі анод/електроліт змінюється стрибкоподібно, що свідчить про відсутність суттєвих змін у складі електроліту.

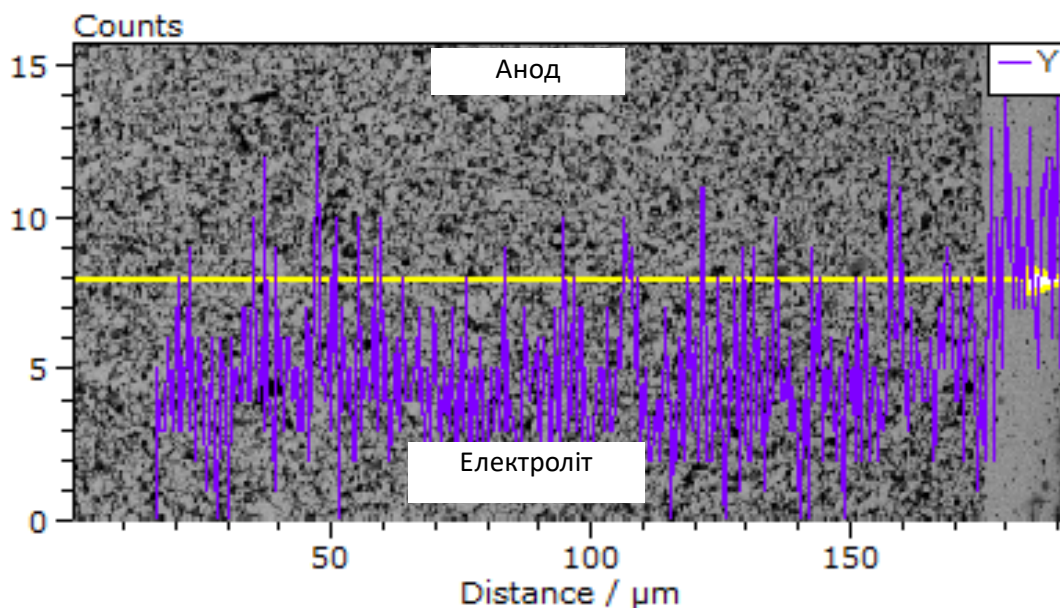


Рисунок 4.4 – Інтенсивність відгуку ітрієвої фази при дослідженні межі анод/електроліт на шліфі напівкомірки типу 1 за допомогою EDX.

Мапи розподілу хімічних елементів Ni, Y та Zr, отримані за допомогою EDX, демонструють чіткі відмінності в інтенсивності кольору відповідних елементів в аноді та електроліті, як видно з рисунку 4.5. 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.

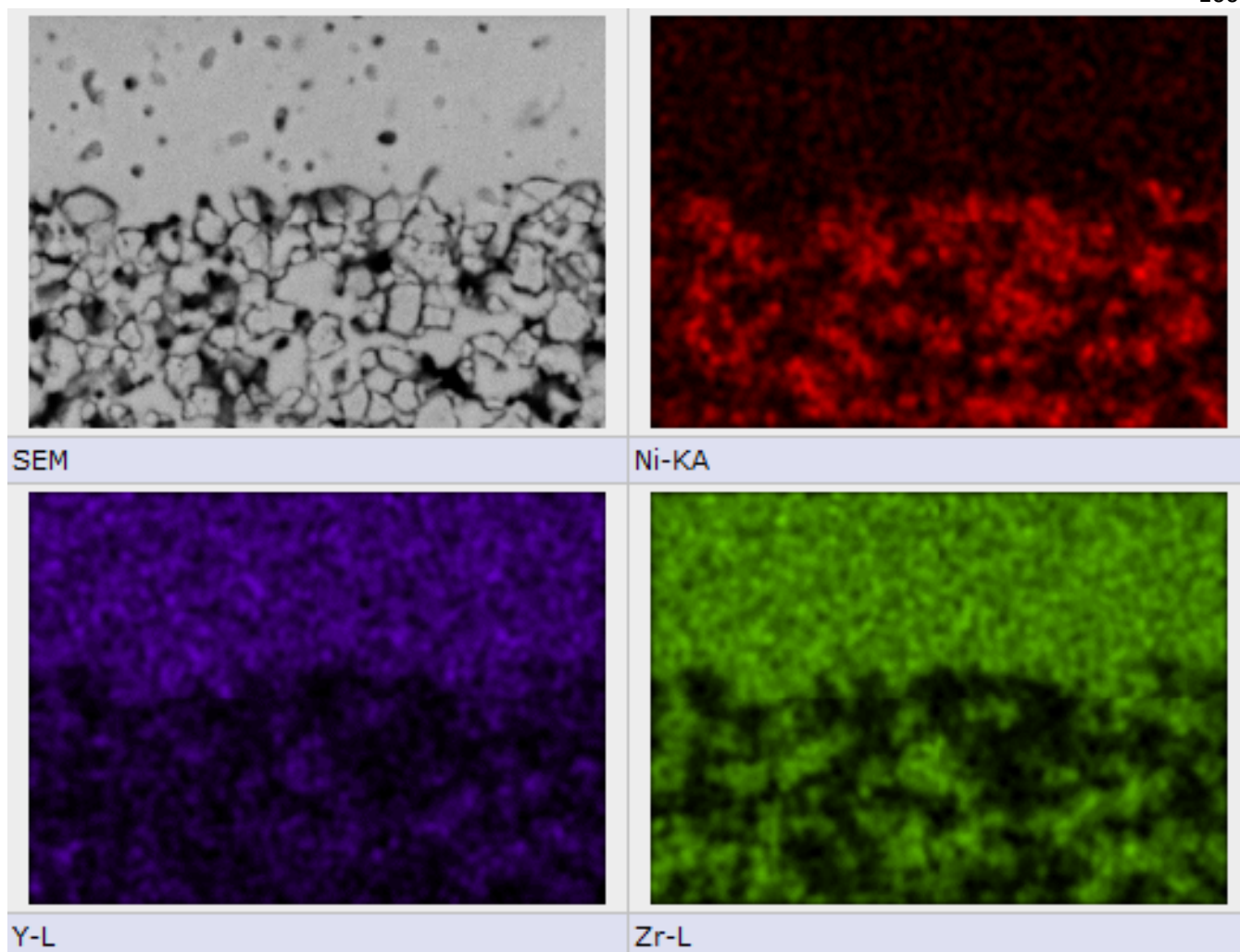
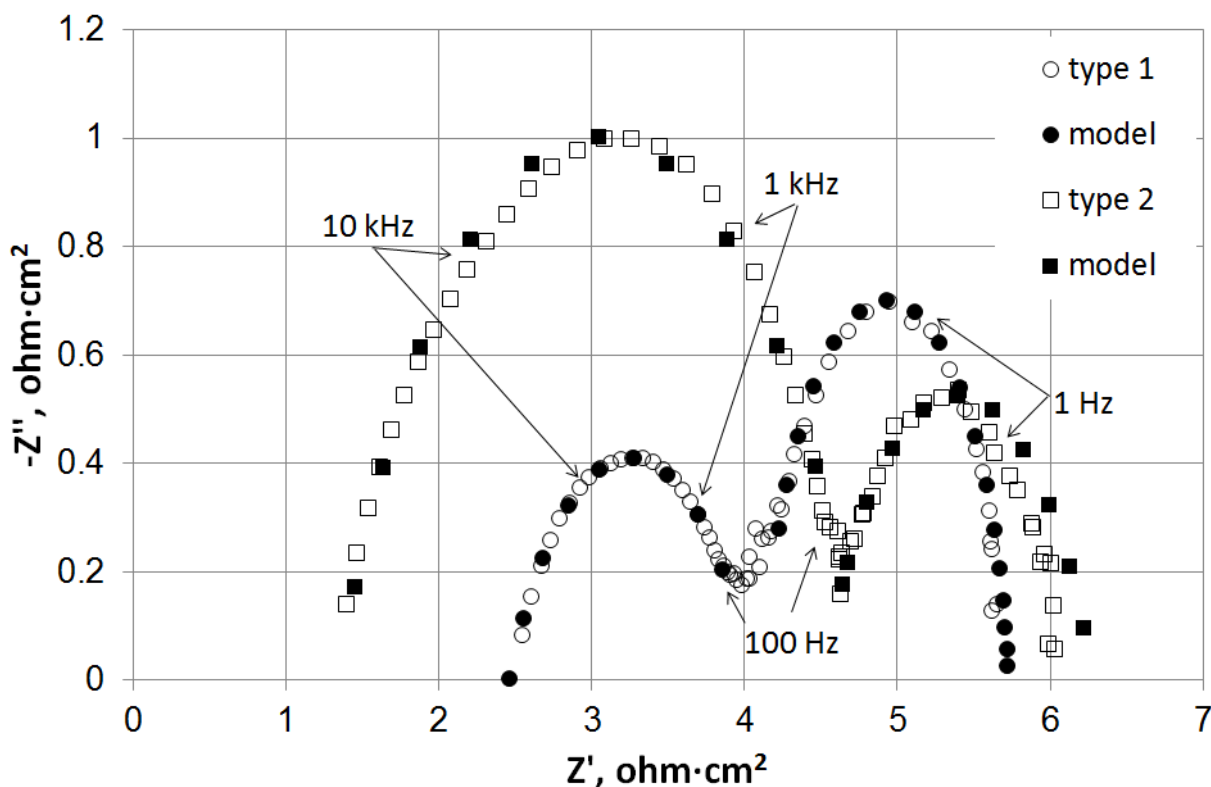


Рисунок 4.5 – СЕМ зображення та EDX мапи розподілу хімічних елементів Ni, Y, Zr при дослідженні межі анод/електроліт на шліфі напівкомірки типу 1.

Важливим інструментом дослідження електричних властивостей КПК та її складових (електродів, електроліту) є метод імпедансної спектроскопії (IS). IS дозволяє оцінити вклад кожної зі складових КПК в її загальні електричні властивості та виявити який зі складових необхідно вдосконалювати. На рисунку 5.6 відображено спектри IS КПК типу 1 та типу 2, виміряні при температурі 800°C. Отримані спектри були змодельовані відповідно еквівалентною схемою (Рис. 4.7). Параметри моделей для КПК типу 1 та 2 зведені в таблиці 4.1.



тип 1 – анод NiO-3.5YSZ/електроліт 8YSZ/катод LSM-8YSZ ($\circ, \bullet$);

тип 2 – анод NiO-10Sc1CeSZ/електроліт 8YSZ/катод LSM-8YSZ ($\square, \blacksquare$)

Рисунок 4.6 – Спектри імпедансу КПК різних типів:

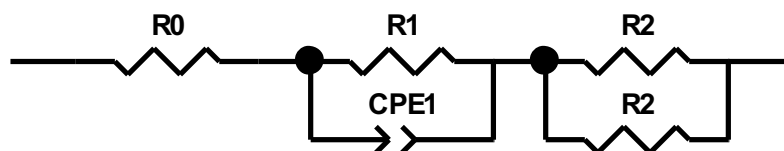


Рисунок 4.7 – Електрична еквівалентна схема

Опір R_0 (перетин велико-частотного спектра з реальною віссю) відображає омичний опір всієї КПК, який включає опір електроліту та електродів та опір контактів електрод/електроліт [164]. Через те, що анод та катод мають електричний опір набагато менший у порівнянні з електролітом, то можна вважати, що R_0 здебільшого відображає електричні властивості електроліту. З наведених в таблиці 2 даних можна побачити, що КПК типу 1 має в двічі вищий опір R_0 ніж КПК типу 2 – $2.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ і $1.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ відповідно. Так різниця в провідності електролітів КПК типу 1 і 2 може бути результатом їхньої структурної неоднорідності (залишкова

пористість) або все ж таки хімічною взаємодією між анодом і електролітом, через що електроліт 8YSZ частково втратив стабілізатор і як наслідок збільшився його опір. Можливо ця взаємодія пройшла в досить тонкому шарі приграничної зони анод/електроліт і її ідентифікація за допомогою EDX аналізу ускладнена. Тим не менш, КПК типу 1 має більш високу ефективність роботи, ніж КПК типу 2.

Два напівкола на діаграмі імпедансу, зображеної на рисунку 4.6, відображають поляризаційні втрати електродів та взаємодію електродів з електролітом при переносі заряду [164-166]. Ці втрати обумовлені електричними властивостями матеріалу електродів та їхньої мікроструктури. Напівкола низької частоти (0.1 – 100 Гц) обох типів КПК, яке в запропонованій моделі відповідає опору R_2 , мають близькі значення як наведено в таблиці 4.1. Також, беручи до уваги те, що в КПК типу 1 та типу 2 катоди були виготовлені з однакового матеріалу і нанесені однаковим методом, який не дозволяє точно контролювати товщину шару, можна припустити, що саме напівколо низької частоти відповідає саме поляризаційним втратам катоду.

Таблиця 4.1 – 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

Тобто, напівкола низької частоти відображають опір процесу адсорбції/розпаду молекул кисню та дифузії іону кисню на межі катод/електроліт.

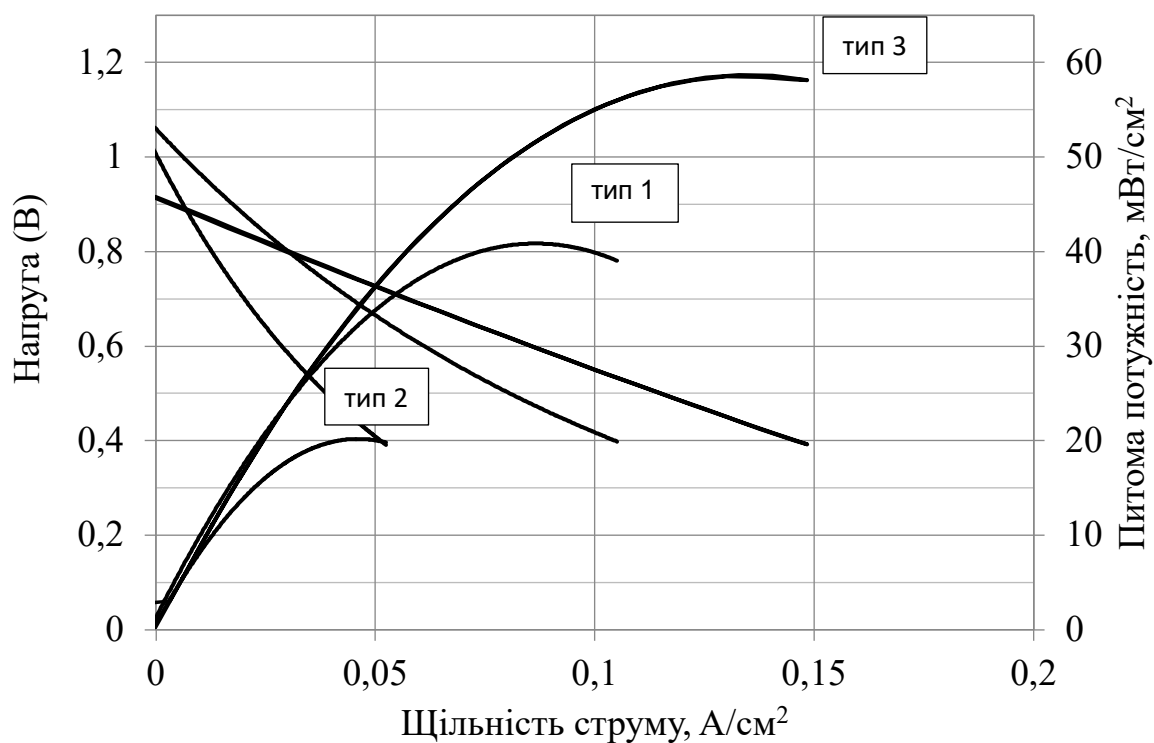
Розбіжність в значеннях R_2 , в КПК обох типів пов'язане з розбіжністю товщин катодного шару.

Напівколо високої частоти (100 Гц - 100 кГц), яке відповідає в моделі опору R_1 , відображає взаємодію аноду з електролітом в процесах переносу заряду (іонів кисню) [165, 166]. КПК типу 2 має вище значення R_1 у порівнянні з КПК типу 1. Фактично, це свідчить про несумісність аноду 10Sc1CeSZ-Ni з електролітом 8YSZ. Відомо [167-169], що оксид церію, на основі якого виготовляють катодний бар'єрний шар, може отруювати електроліт 8YSZ при сумісному спіканні при температурі вище 1400°C. Керамічна складова аноду 10Sc1CeSZ містить один молярний відсоток оксиду церію. Ймовірно цього достатньо для отруєння контакту аноду з електролітом. Іншою причиною [170], 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) и формування мікродоменів в процесі тривалого відпалу при низьких температурах. В нашому випадку, при виготовлені 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, спікання електроліту та спікання катоду.

З вищенаведеного можна зробити припущення, що може існувати несумісність використання 10Sc1CeSZ та 8YSZ в одній КПК. Велика різниця у значеннях R_1 (таблиця 4.1) 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. Принаймні, присутність 10Sc1CeSZ в аноді не підвищує продуктивність анода або КПК, порівняно з 3,5YSZ. Більше того, КПК з анодом 3,5YSZ-Ni продемонстрували вдвічі вищу електричну потужність, ніж КПК з анодом 10Sc1CeSZ-Ni. Одним з можливих пояснень можуть бути проблеми у взаємодії анода 10Sc1CeSZ з електролітом 8YSZ під час випробувань КПК.

Заради підтвердження або спростування несумісності аноду $10\text{Sc}1\text{CeSZ-Ni}$ з електролітом 8YSZ було виготовлено третій тип КПК, в якому анод і електроліт були виготовлені з застосуванням $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ порошку. Електричні властивості КПК типу 3 досліджувались за однаковими умовами.

Результати випробувань КПК типу 3 представлені на рисунку 5.8. Вона має напругу розімкнутого кола близько 0.9 V при 800°C , яке є порівняно малим, але задовільним для проведення тестування. Низьке значення напруги розімкнутого кола КПК може свідчити про певні проблеми з щільністю електролітної стрічки. Тим не менш, КПК типу 3 продемонструвала значення питомої потужності $40\text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$ при нарузі $0,7\text{ В}$ та максимальну потужність – $58.6\text{ мВт}\cdot\text{см}^{-2}$. Отримані показники КПК типу 3 вище на 30% ніж відповідні значення у КПК типу 1.



тип 1 – анод 3.5YSZ-Ni /електроліт 8YSZ /катод $\text{LSM-}8\text{YSZ}$;

тип 2 – анод $10\text{Sc}1\text{CeSZ-Ni}$ /електроліт 8YSZ /катод $\text{LSM-}8\text{YSZ}$;

тип 3 – анод $10\text{Sc}1\text{CeSZ-Ni}$ /електроліт $10\text{Sc}1\text{CeSZ/GDC}$ / катод $\text{LSCF-}8\text{YSZ}$;

Рисунок 4.8 – Електричні властивості КПК різних типів

КПК типу 3 також була дослідження за допомогою ІС. Діаграма спектру ІС для КПК типу 3 наведена на рисунку 4.9. Даний спектр ІС був промодельований за однаковою електричною схемою з іншими КПК, яка зображена на рисунку 4.7. Параметри моделі зведені в таблиці 4.2.

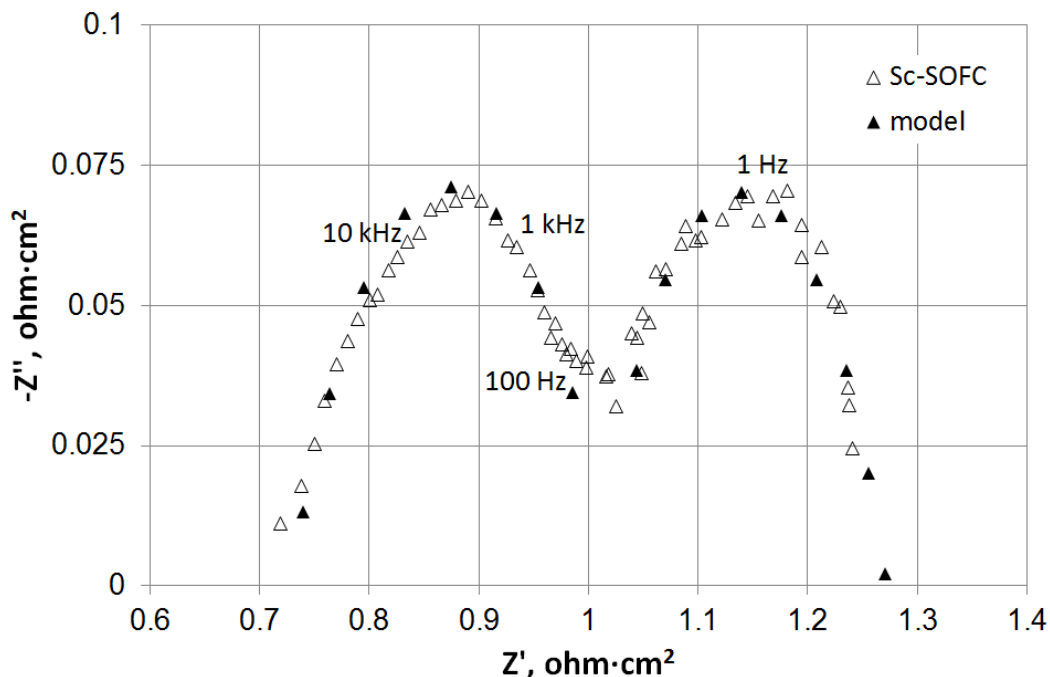


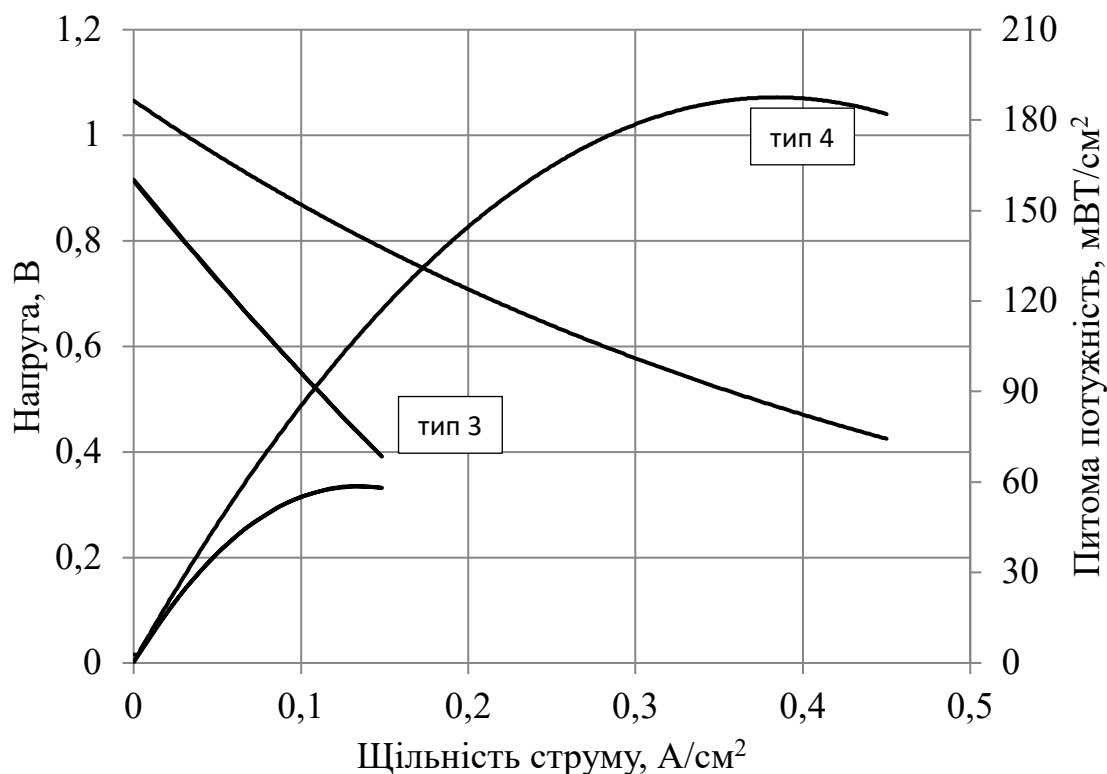
Рисунок 4.9 – Спектри імпедансу КПК типу 3 (10Sc1CeSZ-Ni/10Sc1CeSZ/GDC/LSCF-GDC) при 800°C.

З таблиці 4.2 видно, що КПК типу 3 має нижчі показники електричного опору R_0 , R_1 та R_2 у порівнянні з КПК типу 1 та 2. Різницю значень R_0 та R_2 можна пояснити більш електрично провідними матеріалами при виготовленні КПК типу 3 – електроліту 10Sc1CeSZ і катоду LSCF, відповідно. Опір R_1 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 10Sc1CeSZ-Ni набагато краще працює в парі з

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

Важливо, що для коректного порівняння КПК між собою, їх необхідно випробовувати за однакових умов, оскільки такі параметри як температура, паливо та окисник, та їх швидкість подачі будуть впливати на показники роботи КПК.

КПК типу 3 було порівняно із комерційною КПК, придбаной в США (fuelcellmaterials.com) (тип 4) зі складом: анод 8YSZ-Ni, електроліт 8YSZ, катод LSM-8YSZ. З рисунку 4.10 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.



тип 3 – анод 10Sc1CeSZ-Ni/електроліт 10Sc1CeSZ/GDC/ катод LSCF-8YSZ;

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

Рисунок 5.10 – Електричні властивості КПК різних типів

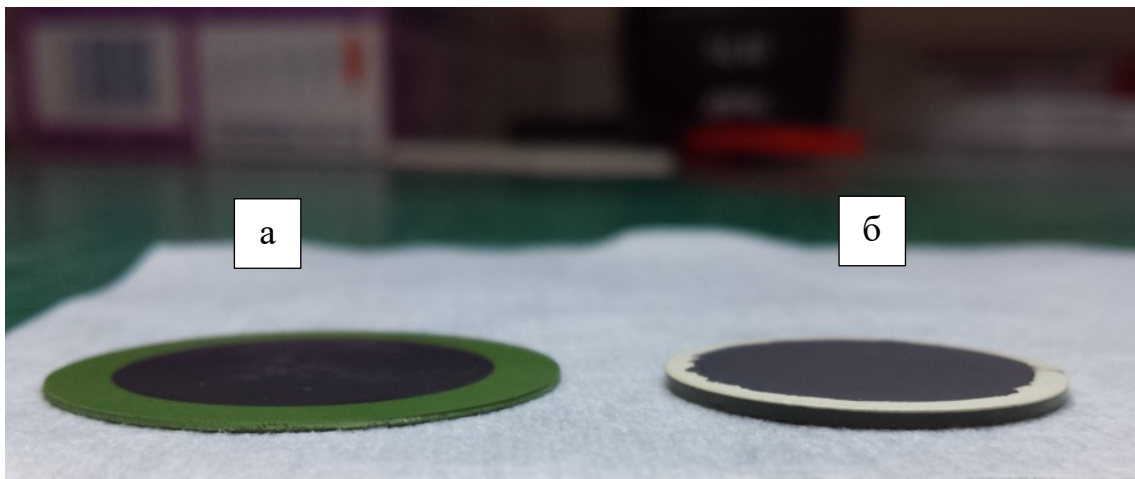


Рисунок 4.11 – Зовнішній вигляд комерційної (а) та розробленої (б) КПК

З рисунку 4.11 чітко видно відмінність у товщині порівнюваних КПК. Як зазначається виробником, комерційна КПК (тип 4) була виготовлена методом стрічкового лиття. Вочевидь, що структурні параметри розробленої КПК мають бути і далі вдосконалені (проникність аноду, товщина складових та ін.).

4.3 Висновки до розділу 4

1. Проведено дослідження впливу керамічної складової в аноді (3,5YSZ та 10Sc1CeSZ) на електричні властивості керамічних паливних комірок.
2. Встановлено, що КПК складу анод 3,5YSZ–NiO/електроліт 8YSZ/катод LSM–8YSZ при 800 °C демонструє вищу питому електричну потужність на рівні 40,6 мВт/см², порівняно з КПК складу анод 10Sc1CeSZ–NiO/електроліт 8YSZ/катод LSM–8YSZ, потужність якої складала 20,2 мВт/см².
3. Встановлено, що у процесі виготовлення КПК з 10Sc1CeSZ–NiO анодом та 8YSZ електролітом, відбувається отруєння електроліту церієм.
4. Показано, що зона реакції не поширюється всередині анода 10Sc1CeSZ–NiO, і окислення палива відбувається безпосередньо на межі анод/електроліт. Порівняльне дослідження КПК складу 10Sc1CeSZ–NiO/10Sc1CeSZ/LSCF–GDC із нанесеним бар’єрним катодним шаром GDC показує збільшення потужності до 58,6 мВт/см², що також підтверджує несумісність анода 10Sc1CeSZ–NiO та електроліту 8YSZ.

5. Проведено порівняльне дослідження розробленої КПК складу анод 10Sc1CeSZ–NiO/електроліт 10Sc1CeSZ/катод GDC/LSCF-8YSZ з комерційним зразком складу анод 8YSZ-NiO/електроліт 8YSZ/катод LSM-8YSZ. Так, за однакових умов випробування при температурі 800 °C розроблена КПК демонструє питому електричну потужність на рівні 58,6 мВт/см², в той час як комерційна на рівні 189 мВт/см². Така відмінність може бути пояснена вищими поляризаційними втратами розробленої КПК, пов'язаними з її товщиною.

РОЗДІЛ 5 ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАКОНОМІРНОСТЕЙ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ ВИГОТОВЛЕНИХ З РОЗРОБЛЕНОГО ПОРОШКУ 8YSZ

Хоча з одного боку скандієва стабілізація діоксиду цирконію і демонструє найвищі значення іонної провідності, і дозволяє знизити робочі температури КПК разом зі збереженням високого рівня ефективності, вона все ще не набула широкого впровадження. Головним недоліком ScSZ вважається її низька стабільність при робочих умовах КПК. В роботі [171] показано, що під час відновлення аноду 10Sc1CeSZ-NiO відбувається швидкий перехід кубічної/ромбоєдричної фази в тетрагональну, в той час як у випадку аноду з 8YSZ даних перехід відсутній. Відзначається, що дане перетворення вдається ідентифікувати лише Раманівською спектроскопією, в той час як рентгенофазовий аналіз цього не показав. В іншій роботі [172] показано, що під час довготривалої витримки кераміки 10Sc1CeSZ протягом 3000 год. у відновній атмосфері, іонна провідність знижується на 20%. В той же час, така витримка на повітрі призводить до втрати провідності на 6%. Також, в роботі [173] відзначається, що збільшення вмісту Sc_2O_3 більше 10-мол.% в діоксиді цирконію дозволяє уникнути зменшення в іонній провідності, навіть після витримки при 1000 °C протягом 1000 год. Проте, з іншого боку, у випадку скандієвої стабілізації найвищий рівень провідності досягається як раз у випадку 10-мол.% Sc_2O_3 .

Ще одним недоліком ScSZ є висока вартість скандію, що також відображається на її впровадженні у промисловість.

Як описувалось раніше, використання 3,5YSZ є доцільним для виготовлення саме аноду-підкладки у дво-шарових анодах з метою збереження достатнього рівня міцності при більшій пористості. Сам же АФШ зазвичай виготовляється з використанням 8YSZ. Також, зважаючи на нижчу стабільність та високу вартість ScSZ на сьогоднішній день традиційним матеріалом електроліту, а також керамічною складовою АФШ залишається 8YSZ.

Результати попереднього розділу показали, що навіть використання 10Sc1CeSZ, що має вдвічі вищу іонну провідність, ніж традиційний 8YSZ, не завжди дозволяє досягти високої ефективності роботи КПК. Більш важливим є структура що формується, яка є результатом як морфологічних особливостей матеріалів, так і параметрів виготовлення кераміки. В роботі [174] було порівняно структуру кераміки, виготовленої з двох різних за морфологією порошків 10Sc1CeSZ. Виявлено, що за використання агломерованого порошку з частинками розміром 11 ± 2 нм пористість спечених при 1400°C зразків становила 32%, а під час застосування неагломерованого з частинками розміром 73 ± 20 нм за цих же умов виготовлення – становить 2%. Отже, актуальним завданням є розробка порошку діоксиду цирконію з морфологією частинок і агломератів, які забезпечуватимуть краще ущільнення під час спікання.

Так, метою даного розділу є встановлення закономірностей формування структури, механічних та електричних властивостей кераміки 8YSZ, виготовленої з порошку синтезованого в лабораторії КПК відділу №22 Інституту проблем матеріалознавства НАН України, та порівняльне дослідження з його комерційним аналогом.

5.1 Виготовлення керамічних зразків

Синтез діоксиду цирконію стабілізованого 8-мол.% оксиду ітрію відбувався шляхом сумісного осадження, оксихлориду цирконію та хлориду ітрію, з додаванням 10% розчину аміаку за схемою:



Після осадження отриманий колоїд фільтрували та сушили при 120°C впродовж 24 h. Після чого отриманий порошок прожарювали у муфельній печі при 700°C протягом 2 годин. Розмір формуємих частинок порошку залежить від температури та рН-розчину.

Було синтезовано порошок 8YSZ (рис.2.1 б), надалі 8YSZ-1. Для порівняння було використано комерційний порошок 8YSZ (TZ-8Y, Tosoh, Японія) (рис.2.1 в), надалі 8YSZ-2.

У табл. 5.1 наведено хімічний склад досліджених порошків.

Таблиця 5.1 – Хімічний склад досліджених порошків 8YSZ

8YSZ-1		8YSZ-2	
Хімічний склад			
Елемент	Вміст, ваг. %	Елемент	Вміст, ваг. %
ZrO ₂ +HfO ₂	> 86%	ZrO ₂ +HfO ₂ +Y ₂ O ₃	> 99,7
Y ₂ O ₃	13,75	Y ₂ O ₃	13,30
Na ₂ O	< 0,005	Al ₂ O ₃	< 0,10
SiO ₂	< 0,02	SiO ₂	< 0,02
Fe ₂ O ₃	< 0,005	Fe ₂ O ₃	< 0,01
TiO ₂	< 0,01%		
Cl	< 0,05%		

Порошок 8YSZ-1 неагломерований. Його питома поверхня, виміряна хроматографічним методом, становить 10 м²/г, а розмір первинних частинок 96 нм (табл. 2.1). Порошок 8YSZ-2 агломерований, за паспортом розмір його первинних частинок та їх агломератів становить 60 нм та 0,6 мкм, відповідно, а питома поверхня 16 м²/г.

Зразки виготовляли холодним однобічним пресуванням з послідовним спіканням за методиками як і у попередніх розділах. Зміну структури зразків забезпечували зміною температури спікання (1100, 1200, 1300, 1400 та 1500 °C). Було виготовлено по 12 зразків з кожного типу порошку для кожної з п'яти температур (усього по 60 зразків на кожний тип).

5.2 Вплив температури спікання на пористість керамічних зразків 8YSZ

Дані щодо залежності пористості керамічних зразків від температури спікання, представлені на рис. 5.1.

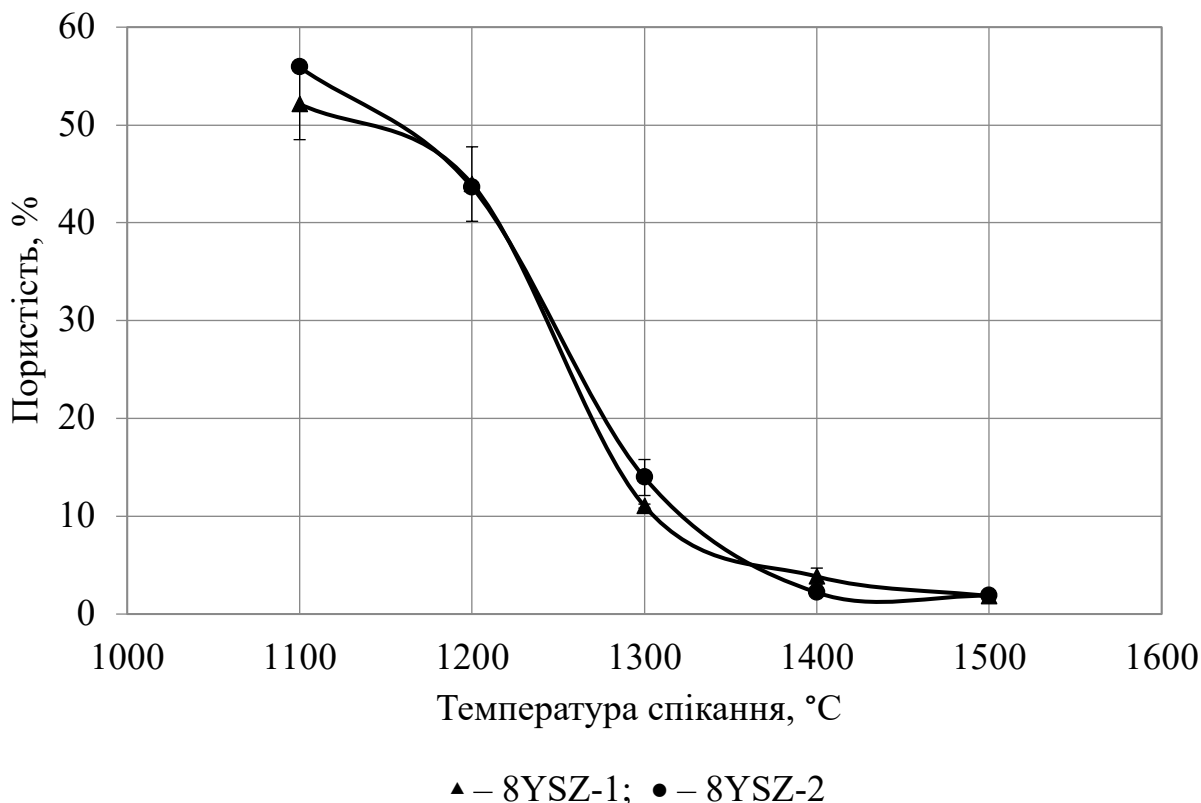


Рисунок 5.1 – Залежність пористості керамічних зразків 8YSZ від температури спікання

Залежність пористості від температури спікання зразків 8YSZ обох типів має спадаючий характер (рис. 5.1).

Значення загальної пористості кераміки обох стрімко зменшуються при підвищенні температури спікання з 1100 °C до 1400 °C, зі значень 52 % (8YSZ-1) та 56 % (8YSZ-2) до 4 % та 2 %, відповідно, (табл. 5.2). Подальше підвищення температури спікання призводить до уповільнення ущільнення зразків. Так, при температурах спікання 1400 та 1500 °C залежність пористості зразків від їхньої температури спікання майже не змінюється. Тобто, основна зміна об'єму кераміки обох видів у процесі спікання відбувається при температурах, нижчих за 1300 °C.

Щодо температур спікання 1400 і 1500 °С, можна говорити, що в усіх спечених за цих температур зразках, виготовлених з обох порошків, наскрізна відкрита пористість є відсутньою. В зразках залишається лише закрыта пористість.

Таблиця 5.3 – Пористість зразків 8YSZ, спечених при різних температурах

Матеріал	Пористість/Усадка	Температура спікання Т, °С				
		1100	1200	1300	1400	1500
8YSZ-1	Загальна пористість, %	52	44	11	4	2
8YSZ-2		56	43	14	2	2
8YSZ-1	Об'ємна усадка, %	12	23	53	57	57
8YSZ-2		8	23	50	53	57

За виміряними розмірами зразків до та після спікання, визначено об'ємну, лінійну по діаметру та лінійну по висоті усадки (табл. 5.2). Отримана залежність об'ємної усадки від температури має зростаючий характер для обох типів зразків, тобто зі збільшенням температури спікання об'ємна усадка збільшується. Це пояснюється тим, що зі збільшенням температури спікання, процеси ущільнення вихідних частинок (дифузія, заліковування пор та ін.) та їхня рекристалізація інтенсифікуються.

5.3 Вплив температури спікання на міцність керамічних зразків 8YSZ

Дослідження показали, що міцність зразків кераміки з обох порошків 8YSZ збільшенням температури спікання (рис. 5.2).

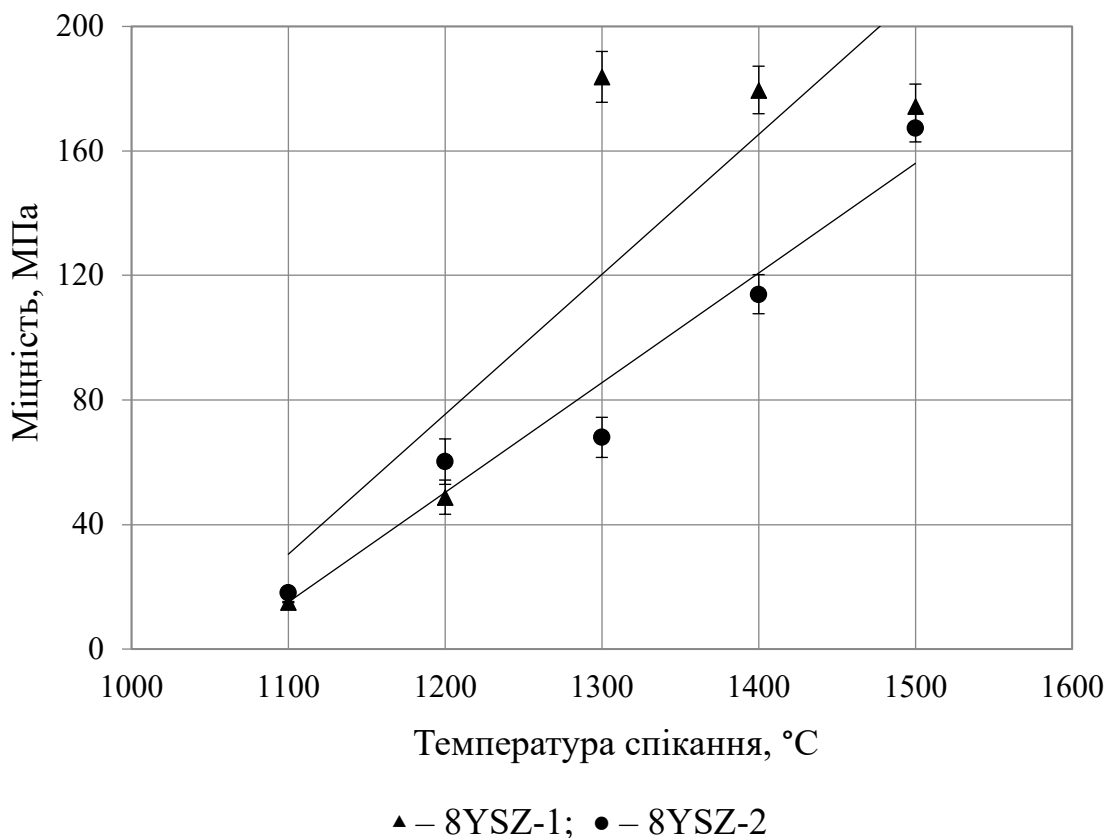


Рисунок 5.2 – Залежність міцності зразків 8YSZ від температури спікання

Міцність 8YSZ-1, спечених при температурах 1100 та 1200 °C, зростає несуттєво і має значення 15 і 49 МПа, що є дещо нижчим, ніж у зразків з порошку 8YSZ-2. При температурі спікання 1300 °C міцність сягає свого максимуму – 184 МПа. При подальшому підвищенні температури спікання, міцність повільно спадає до значень 181 та 174 МПа за температур 1400 і 1500 °C, відповідно. Відомо [175, 176], що підвищення температури спікання кераміки на основі діоксиду цирконію може призводити до зменшення міцності. Така поведінка може пояснюватись ростом зерна, а також процесом коалесценції пор в наслідок пониження вільної поверхневої енергії системи.

Значення міцності зразків з порошку 8YSZ-1, спечених при 1300 та 1400 °C, значно перевищує значення міцності зразків з порошку 8YSZ-2. Це зростання міцності зразків кераміки з розробленого порошку можна пояснити зміною структури зразків за різних температур спікання.

Міцність 8YSZ зразків з порошку 8YSZ-2 збільшується досить рівномірно, майже прямолінійно, виходячи на поличку в температурному інтервалі 1200 – 1300 °С. Значення міцності становлять 18, 60, 68, 114, 167 МПа при температурах спікання 1100, 1200, 1300, 1400, 1500 °С, відповідно. При подальшому підвищенні температури спікання з 1400 °С до 1500 °С міцність продовжує стрімкий ріст з 114 МПа до 167 МПа (рис. 5.2).

Слід зазначити, що залежність міцності та пористості керамічних зразків від температури спікання мають різний характер. Це пояснюється тим, що ущільнення керамічних зразків при температурах спікання 1300-1500 °С сильніше впливає на міцність через залишкову пористість, її кількість, розподіл та розмір пор. Залежність міцності від температури спікання для кераміки, виготовленої з українського порошку, добре корелює зі змінами усадки, що свідчить про стадійність еволюції структури зразків у процесі спікання. При цьому відбувається перехід дисперсної системи у стан з меншим рівнем вільної енергії шляхом скорочення вільної поверхні і зменшення хімічної неоднорідності.

5.4 Вплив температури спікання на іонну провідність керамічних зразків 8YSZ

Залежність іонної провідності від температури спікання зразків 8YSZ представлено на рис. 5.3.

Зменшення пористості зразків, зумовлене підвищенням температури спікання, добре корелює зі збільшенням їх провідності. Видно, що за однакових умов виготовлення провідність зразків з кераміки 8YSZ-1 більша, ніж з 8YSZ-2.

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

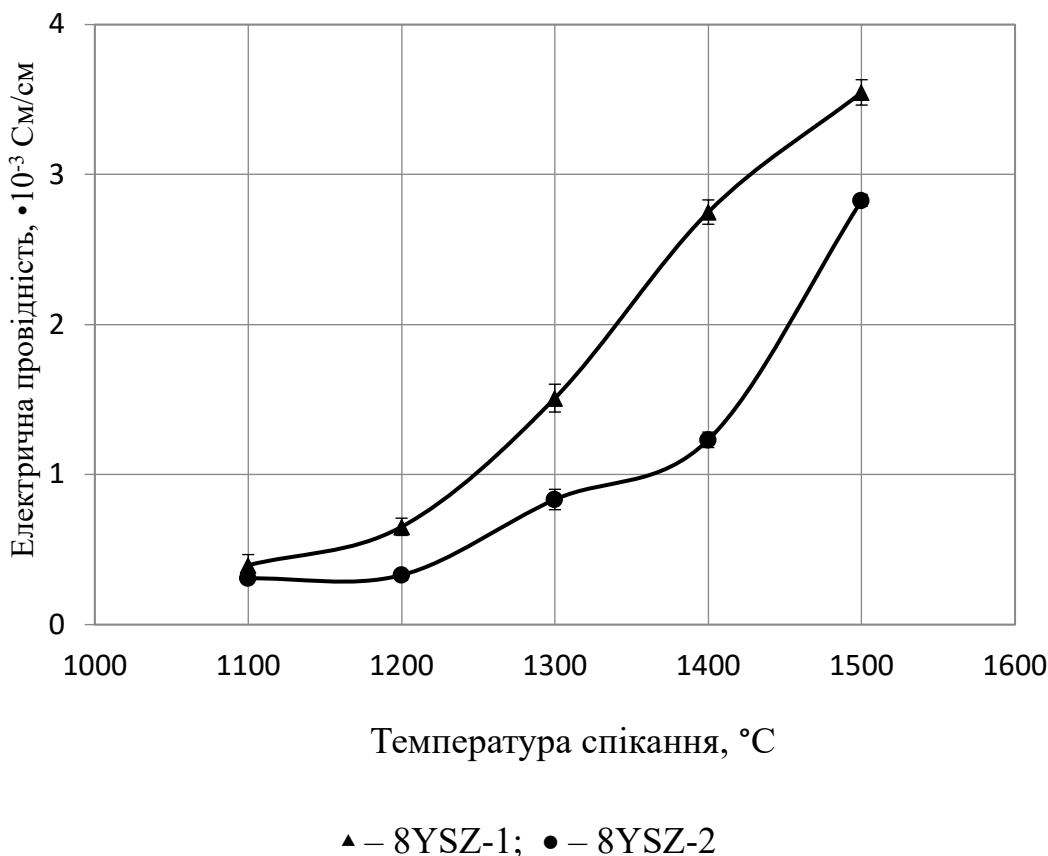


Рисунок 5.3 – Залежність іонної провідності зразків 8YSZ від температури спікання

За однакових умов виготовлення зразки з розробленого порошку мають більші значення електричної провідності у порівнянні зі зразками, виготовленими з комерційного аналога. Різницю в провідності можна віднести на різницю у структурних перетвореннях у зразках, які відбуваються зі зміною температури спікання.

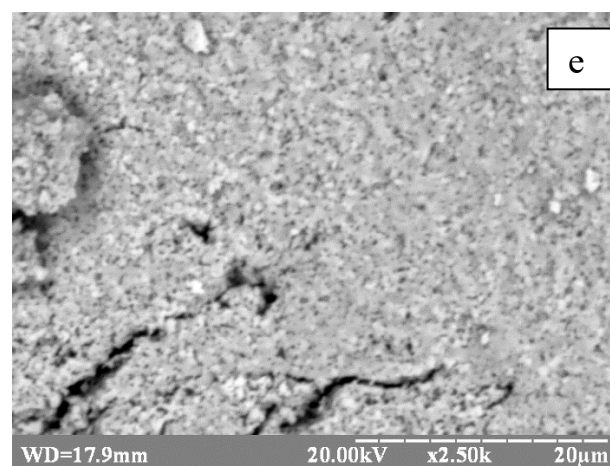
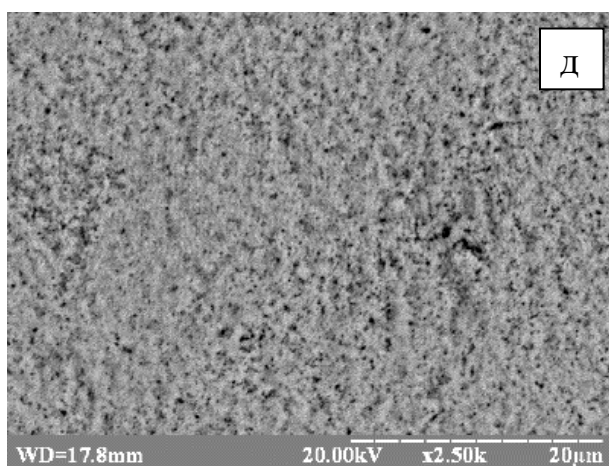
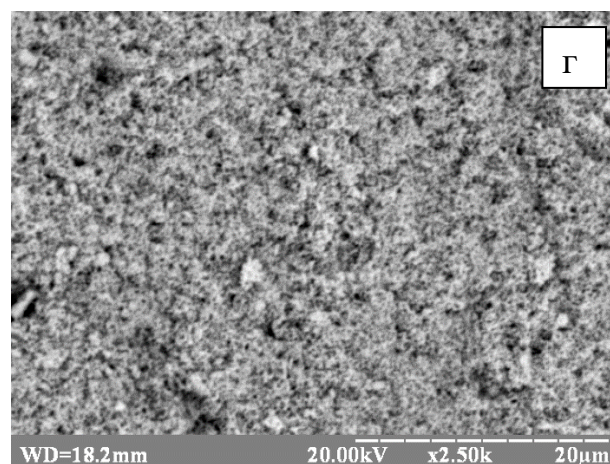
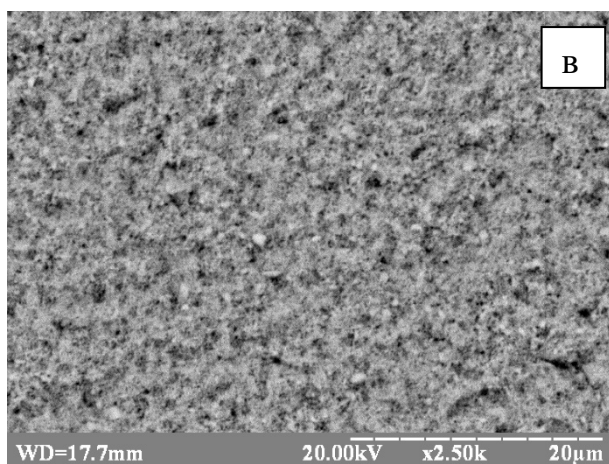
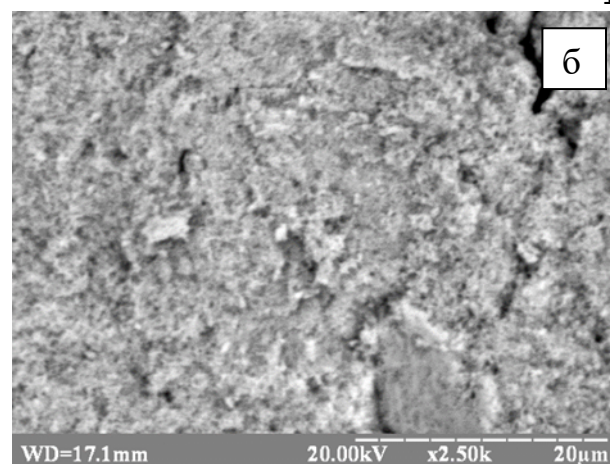
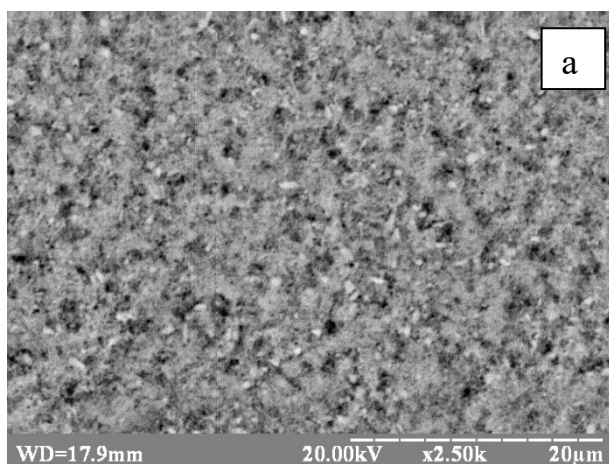
5.5 Дослідження структури керамічних зразків 8YSZ

На рис. 5.4 наведено СЕМ зображення зламів керамічних зразків, спечених при різних температурах. Важливо відмітити, що при температурах спікання 1100 та 1200 °C в обох типах зразків спостерігається рівномірне розподілення пористості і структура є «рихлою». При цих температурах спікання проходить стадія «активного» спікання частинок порошку зразків з утворенням доволі щільних на

вигляд агломератів і пор розміром 1-3 мкм. Суттєвої різниці в структурі зразків спечених при температурі 1100 °С або 1200 °С не спостерігається на рис. 6.4. Умовно, можна позначити цю стадію – першою стадією спікання керамічних зразків, тому що подальша еволюція структури є суттєвою при зміні температури спікання з 1300 °С до 1500 °С.

Так для кераміки з неагломерованого порошку (8YSZ-1) на проміжній стадії спікання ми спостерігаємо інтенсивне ущільнення, а після переходу до фінальної стадії спікання міцність переважним чином визначає зміна розміру рекристалізованого зерна. Відсутність такого переходу для кераміки з агломерованого порошку (8YSZ-2) може бути пояснена іншим типом топології залишкової пористості та вищим значенням, яке візуально спостерігається в зламах.

Фрактографії зразків спечених при температурі 1300 °С демонструють залишкову пористість менше 0,5 мкм та великі щільні ділянки, які є ділянками відкольного руйнування. Варто відмітити, що зразок з порошку 8YSZ-2 (рис. 5.4 е) має значно дрібніші пори і рівномірніше їх розподілення у порівнянні зі зразками з порошку 8YSZ-1 (рис. 5.4 д), у яких чітко видно щільніші ділянки спеченого матеріалу та ділянки з відносно великою концентрацією пор. Наявність великих за розміром дефектів на рис. 5.4 е пов'язуємо з поширенням тріщини при руйнуванні. Різниця структур зразків різних типів очевидна, але вони мають майже однакову пористість. Тим не менше, зразки з розробленого порошку забезпечують вищі властивості (міцність та іонну провідність) у порівнянні зі зразками з комерційного порошку. Це можна пояснити тим, що в зразках з порошку 8YSZ-2 структура, імовірно, має слабші контакти між спеченими агломератами за рахунок наявності в них більшої кількості дрібних пор. Структура зразків з порошку 8YSZ-1 (рис. 5.4 є) дуже схожа на структуру зразків кераміки з порошку 8YSZ-2, спечених при температурі 1400 °С (рис. 5.4 ж). Відмінність полягає лише у тому, що зразки з японського порошку мають більшу за розміром пористість.



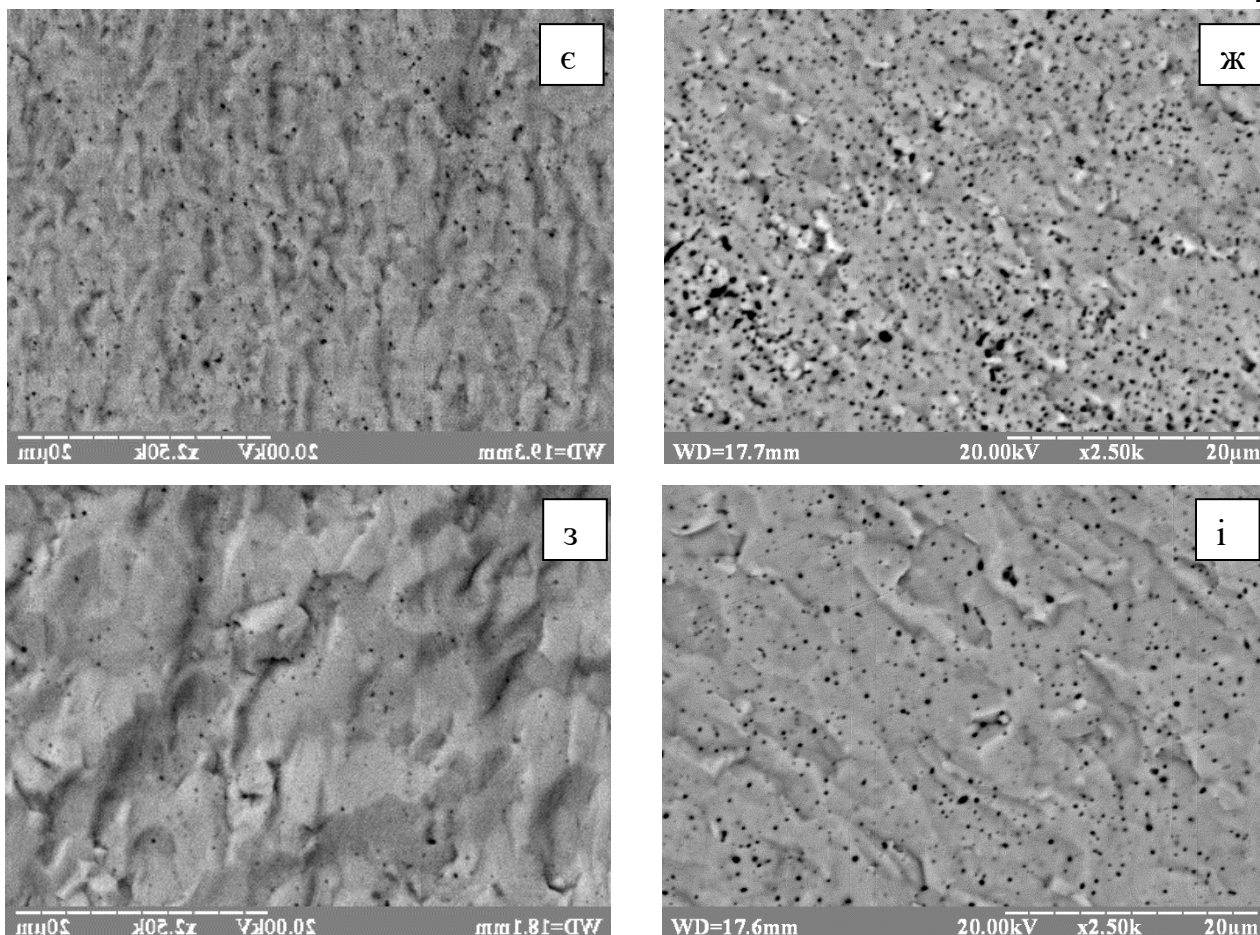


Рисунок 5.4 – СЕМ зображення зламів зразків з керамік 8YSZ-1 (а, в, д, є, з) та 8YSZ-2 (б, г, е, ж, і), спечених при 1100 (а, б), 1200 (в,г), 1300 (д,е), 1400 (є,ж) та 1500 °С (з, і), відповідно.

Таким чином, зміна структури зразків з комерційного порошку при підвищенні температури спікання проходить повільніше у порівнянні зі зразками з розробленого порошку. Про це, також, свідчать структури зразків, зображених на рис. 5.4 з та 5.4 і. Ріст зерна у зразках з порошку 8YSZ-1, що спостерігається на рис. 5.4 д, є, з), з одного боку, сприяє підвищенню іонної провідності (рис. 5.3), а з іншого – зменшенню міцності (рис. 5.2).

5.6 Висновки до розділу 5

1. Проведено дослідження закономірностей формування структури і властивостей кераміки, виготовленої з розробленого порошку 8YSZ, та порівняно його з комерційним аналогом.

2. Зміну структури зразків забезпечували зміною температури спікання (1100, 1200, 1300, 1400 та 1500 °C). Досліджено вплив температури спікання на пористість, міцність, іонну провідність та структуру керамічних зразків, виготовлених з двох різних за морфологією порошків 8YSZ.

3. Встановлено, що в інтервалі температур спікання 1300 – 1500 °C керамічні зразки, виготовлені з розробленого порошку 8YSZ демонструють вищі значення міцності та електричної провідності у порівнянні зі зразками, виготовленими з комерційного порошку. Так, керамічні зразки спечені в інтервалі температур 1300 – 1500°C мали міцність при двовісному згині на рівні ~175 МПа, а їхня електрична провідність при 600 °C збільшувалась з $1,5 \cdot 10^{-3}$ до $3,5 \cdot 10^{-3}$ См/см зі збільшенням температури спікання.

4. Встановлено, що температури спікання 1400 та 1500 °C є оптимальними для виготовлення електролітної кераміки з комерційного порошку через забезпечення необхідних властивостей (пористість $\leq 5\%$, міцність при двовісному згині ≥ 100 МПа та електрична провідність при 600 °C $\geq 1 \cdot 10^{-3}$ См/см). Температура спікання 1500 °C забезпечує кераміці більше, ніж вдвічі вищу електричну провідність ($2,8 \cdot 10^{-3}$ См/см) при 600°C у порівнянні з – 1400 °C ($1,2 \cdot 10^{-3}$ См/см), за рахунок зменшення залишкової пористості та росту зерна.

5. Розроблений порошок 8YSZ є перспективним для промислового виготовлення електроліту КПК, оскільки за однакових умов виготовлення кераміка з нього демонструє вищі значення міцності та електропровідності, ніж його комерційний аналог.

РОЗДІЛ 6 ВІДПРАЦЮВАННЯ МЕТОДИКИ СТРІЧКОВОГО ЛИТТЯ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Комерційна КПК з якою проводилось порівняння розроблених у Розділі 6 комірок за даними виробника була виготовлена стрічковим литтям. Метод широко застосовується у виробництві, постійно модернізується і є основою для виготовлення усієї сучасної електроніки. До переваг цього методу є його легке масштабування, а також висота продуктивності.

Окрім продуктивності методу стрічкового лиття, до його переваг слід також віднести спрощення виготовляти складові КПК тоншими. Відлиті та висушені стрічки є еластичними (за рахунок наявності органічних складових), що значно полегшує роботу із ними. У цьому випадку необхідна товщина складової КПК (наприклад аноду) набирається складанням довільної кількості стрічок між собою, їх ламінуванням та послідуєчим спіканням. Саме стрічкове лиття дає можливість виготовлення градієнтних анодів. В такому випадку склад, структура і відповідно властивості можуть бути змінені в кожній окремій стрічці з послідуєчим поєднанням.

Також, методом стрічкового лиття можна виготовляти і інші складові КПК, зокрема електроліт, з послідуєчим ламінуванням з неспеченим анодом. Це суттєво спрощує процес виготовлення КПК, оскільки зазвичай технологічна схема виготовлення включає наступні кроки: пресування суміші порошків нікелю та цирконію з їх послідуєчим спіканням при 1200 °C, нанесення електроліту з їх послідуєчим сумісним спіканням при 1400 °C, і вже потім нанесення катоду з кінцевим спіканням при 1100 °C. У випадку ж виготовлення методом стрічкового лиття, то стрічки електроліту і аноду в необхідній кількості і складі поєднуються між собою одразу після висихання, з їх послідуєчим сумісним спіканням, а далі вже наноситься катод на спечену напівкомірку [144-147].

Як зазначалось вище, основним недоліком методу стрічкового лиття є складність знаходження необхідного складу суспензії та умов її лиття для виготовлення бездефектних стрічок. Для цього необхідно вирішити певні

технологічні та наукові задачі. Вплив умов лиття та реологічних властивостей суспензії на характеристики стрічки має бути глибоко вивчений задля можливості прогнозувати ці характеристики ще до початку лиття.

Відпрацювання проводилось на розробленому порошку 8YSZ (рис. 2.16), з метою його апробації при виготовленні КПК.

Порошок 8YSZ та механічна суміш порошків 8YSZ-NiO (40:60-мас.%) були використані в якості вихідних матеріалів для суспензій електроліту та аноду, відповідно. Як пластифікатор використовували дибутил фталат, як розчинники – ізопропиловий спирт та 1-п-бутанол. В якості полімеру-зв'язки використовували полівініл бутираль (ПВБ).

Суспензії для лиття готували у два етапи. Перший етап – приготування розчину полімеру, пластифікатора та розчинника. Речовини змішували за допомогою магнітного змішувача при температурі 50 °С, протягом 1,5 год. Наступний етап – додавання відповідного порошку з подальшим змішуванням у барабанному млині при кімнатній температурі протягом 24 год. Після вилучення з барабану проводили реологічні дослідження суспензії з метою встановлення її в'язкості та характеру течії, що в подальшому дозволить точніше прогнозувати товщину стрічок під час лиття. Реологічні властивості суспензій визначали за допомогою ротаційного реометра Rheotest RN4.1 фірми „Medingen” в діапазоні напружень зсуву 1—1000 Па з зазором між коаксіальними циліндрами 1 мм та за температури 20 °С.

Підготовлені суспензії були відлиті використовуючи машини для стрічкового лиття «ТТС 1200». Відлиті стрічки були висушені при 25 °С на повітрі.

Важливою та актуальною задачею є визначення впливу умов лиття на властивості отриманих стрічок. Такі дослідження дозволять наперед прогнозувати товщину стрічки перед литтям.

Під час процесу стрічкового лиття на суспензію впливає механічне напруження, викликане двома основними параметрами лиття: висотою зазору леза та швидкістю носія. Ці два параметри можуть бути представлені значенням

градієнту зрізу. Градієнт зрізу – це величина, що характеризує прогресуючі зсувні деформації прикладені до певного матеріалу. Градієнт зрізу, для рідин, що течуть між двома паралельними пластинами, одна з яких рухається з постійною швидкістю, а інша закріплена нерухомо (потік Куетта), визначається діленням значень швидкості пластини, що рухається на відстань між пластинами. Приймаючи лезо філь'єри і рухому підкладку для лиття за дві паралельні пластини, розраховується градієнт зрізу, що діє на суспензію, для різних висот зазору філь'єри та при різних швидкостях руху підкладки. Знаючи градієнт зрізу та реологічну криву суспензії, можна визначити в'язкість та напруження зсуву, що діє на суспензію під час проходження її під лезом філь'єри (табл. 7.1). Також можна оцінити характер кривої течії в цей момент.

Таблиця 6.1 – Параметри лиття та властивості стрічок

Назва стрічки	Висота зазору філь'єри при литті, мкм	Швидкість руху носія, м/хв	Середня товщина стрічки, мкм	В'язкість (при градієнті зрізу 4 c^{-1}), мПа·с	Градієнт зрізу під час лиття, c^{-1}	В'язкість (при градієнті зрізу лиття), мПа·с
Електроліт	100	0,55	21,21	9210	91,67	-
	200	0,55	29,81	9210	45,83	-
	300	0,55	41,31	9210	30,56	-
	400	0,55	50,57	9210	22,92	-
	1000	0,55	105,17	9210	9,17	8360
Анод	1000	0,11	214	11500	1,83	12100
	1500	0,11	307	11500	1,22	12300
	2000	0,11	381	11500	0,92	12500

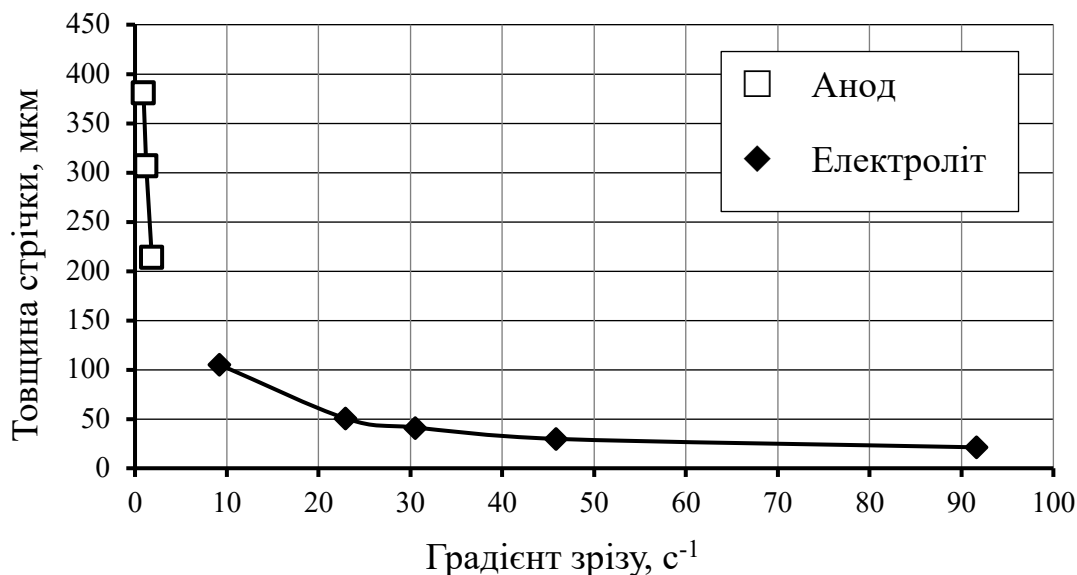


Рисунок 6.1 – Залежність товщини стрічки від градієнту зрізу для суспензій з різною в'язкістю. В'язкість (при швидкості зрізу 4 с^{-1}): аноду $11500 \text{ мПа}\cdot\text{с}$, електроліту $9210 \text{ мПа}\cdot\text{с}$

Використання залежності товщини стрічки від градієнту зрізу замість традиційного підходу [177] що полягає у використанні залежності товщини стрічки від висоти зазору леза та швидкості руху носія допомагає порівняти та характеризувати різні суспензії, які не сильно відрізняються по значеннях в'язкості.

Залежність на рис. 6.1 показує, що найбільш вагомий вплив на значення товщини стрічки параметри лиття вносять в діапазоні низьких значень градієнту зрізу. Отримані залежності добре співвідносяться з відомими теоретичними моделями для стрічкового лиття [178]. Коли механічне напруження значно зростає, то залежність товщини стрічки від градієнту зрізу стає практично лінійним. Це означає, що в нашому випадку після певної межі властивості суспензії впливають на товщину стрічки сильніше, ніж параметри лиття. Це твердження справедливо не тільки для високих значень градієнту зрізу, але і для дуже низьких.

Узагальнені отримані дані дозволяють зробити висновок, що умови лиття значно впливають на товщину стрічки в діапазоні градієнту зрізу від 2 до 20 с^{-1} для суспензії з в'язкістю в діапазоні від 8000 до $15000 \text{ мПа}\cdot\text{с}$. За межами цього діапазону

градієнту зрізу основний вплив на товщину стрічки чинитиме в'язкість суспензії, її характер течії, поверхневий натяг, адгезія до поверхні та висота стовпа рідкої суспензії в резервуарі [177, 178].

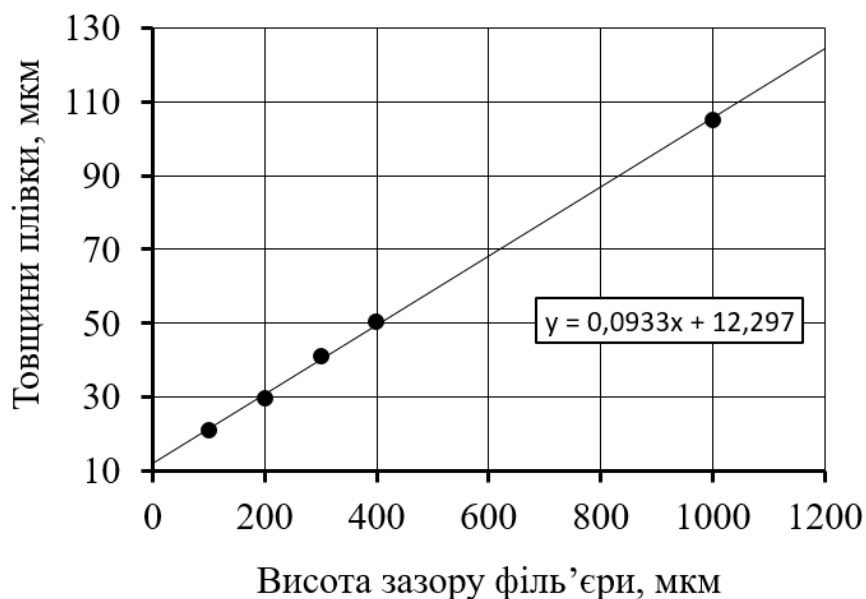


Рисунок 6.2 – Залежність між висотою зазору філь'єри та товщиною стрічки для суспензії електроліту

У нашому випадку товщина отриманої стрічки становить приблизно 10–20% від величини зазору між лезом і носієм. Залежність між цими параметрами має майже лінійний характер і може бути описана простим аналітичним виразом (рис. 6.3). Аналіз подібних закономірностей дає змогу контролювати процес лиття та отримувати стрічки із заздалегідь заданою товщиною.

Відмінність між висотою зазору філь'єри та фактичною товщиною стрічки пояснюється низьким тиском стовпа рідкої суспензії в резервуарі, а також особливістю конструкції обладнання, де лезо є нерухомим, а носій — рухомим. Підвищення тиску суспензії призводить до збільшення її кількості, що виходить з-під леза, і, відповідно, до зростання товщини сирової стрічки. За надмірного тиску можна отримати стрічки, товщина яких перевищує встановлену висоту зазору [178]. Під час лиття стрічок великої довжини необхідно контролювати рівень суспензії в резервуарі, оскільки його зниження спричинює поступове зменшення товщини

формованого шару. Для стабілізації процесу рекомендується використовувати філь'єри з подвійними лезами або забезпечувати безперервну подачу суспензії до робочої зони.

Зрозуміло, що суспензія з високою в'язкістю дозволяє отримувати стрічки з більшою товщиною. Але, знаючи градієнт зрізу та криву течії суспензії, ми можемо визначити в'язкість і напруження зсуву, яке діє на суспензію, коли вона проходить під лезом філь'єри. Характер течії може бути встановлений в цій конкретній точці. Це допомагає прогнозувати поведінку стрічки під час лиття.

Характер кривої течії залежить від складу суспензії, типу та кількості компонентів, розміру порошку та його питомої поверхні [179-181].

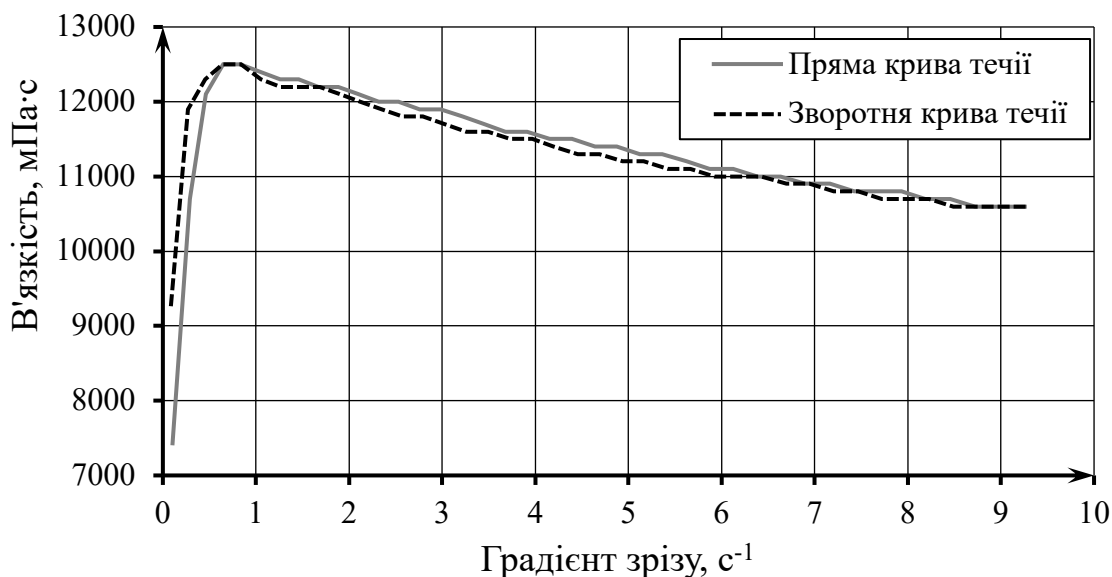


Рисунок 6.3 – Залежність в'язкості від градієнту зрізу для суспензії аноду

Суспензія аноду, крива в'язкості якої представлена на рис. 6.3, виявляє псевдопластичний характер течії з незначною тиксотропією в області градієнту зрізу від 2 до 6 с⁻¹ та зону реопексії в області низьких значень зрізу (від 0,1 до 0,5 с⁻¹). Такий складний характер течії можна пояснити присутністю суміші нано та мікро порошоків оксиду цирконію та оксиду нікелю відповідно, їх значним вмістом, а також наявністю в системі двох розчинників.

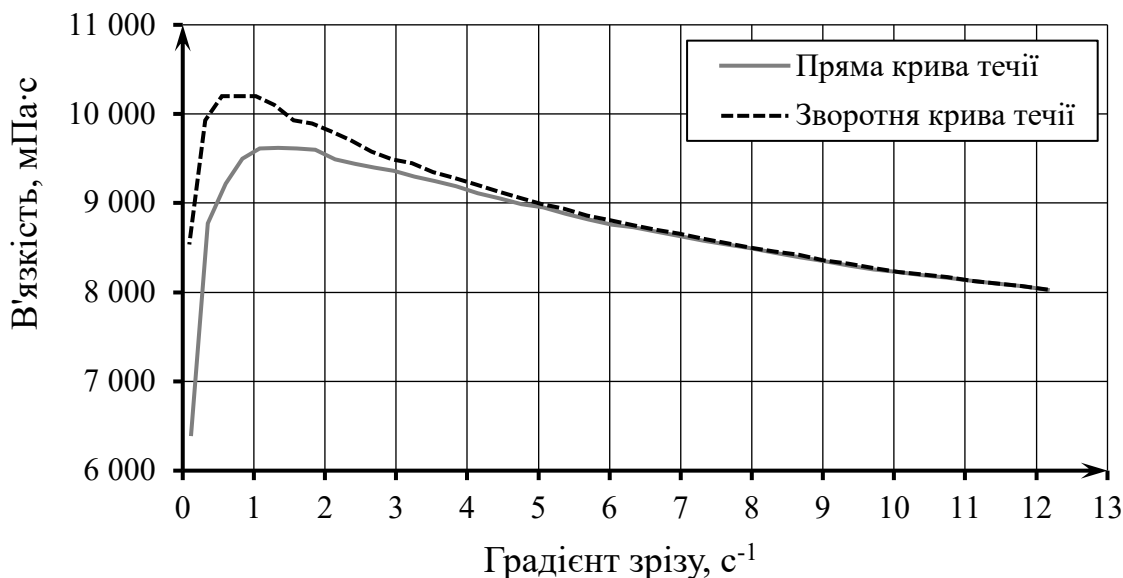


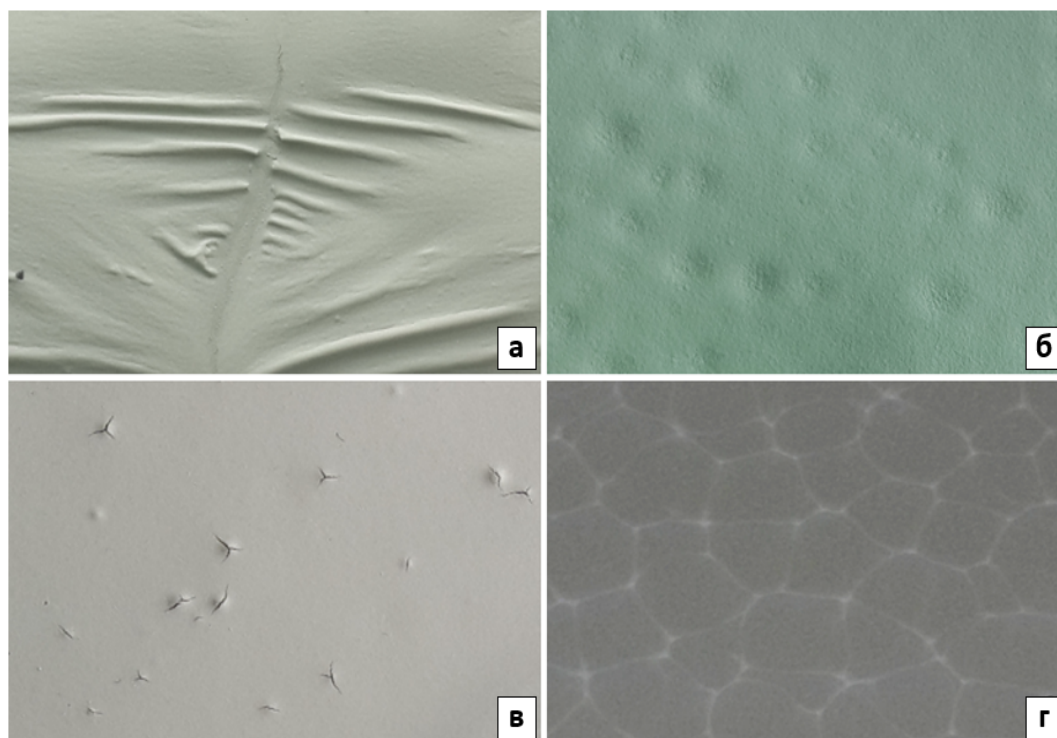
Рисунок 6.4 – Залежність в'язкості від градієнту зрізу для суспензії електроліту

Слід зазначити що псевдопластично тиксотропний характер течії традиційно вважається найбільш прийнятним для методів стрічкового лиття та трафаретного друку [182].

На відміну від аноду, електролітна суспензія виявляє реопексний характер течії в значно ширшому діапазоні значень градієнту зрізу (від 0,1 до 5 с^{-1}) (рис. 6.4). На практиці це означає що в'язкість суспензії, після зняття дії певних механічних навантажень, залишається дещо вищою за початкові значення. Це обумовлено структуруванням дисперсної системи в процесі зсуву деформації. Це явище можна пояснити високим вмістом порошку 8YSZ у суспензії електроліту. В літературних джерелах підкреслюють, що найчастіше реопексія спостерігається в суспензіях, що складаються з анізотричних за розміром частинок. Завдяки цій анізотрії орієнтація частинок може призвести до підвищення в'язкості, яке може спостерігатися протягом певного часу, перш ніж система досягне початкового рідкого стану. Проте така поведінка суспензії не чинить великого впливу на властивості стрічки, оскільки електролітні стрічки були вилиті при високій швидкості носія і, отже, при більш високому градієнті зрізу (9 та 18 с^{-1}). У цій

області суспензія виявляє слабкий псевдопластичний, майже ньютонівський характер течії.

Як зазначалось у попередніх розділах, у випадку конфігурації КПК з анодом-носієм, останній має забезпечувати достатній рівень міцності. В нашому випадку, комірка вважається достатньою механічно міцною, якщо вона не руйнується при маніпуляціях нею на стадії нанесення катодного шару методом трафаретного друку та не розтріскується чи не вигинається на стадіях відгонки зв'язки та при спіканні. Отримання стрічок з високою товщиною пов'язано з певними труднощами через підвищення тенденції до формування дефектів на поверхні стрічки протягом етапу сушки (рис. 6.5). Для усунення цих дефектів повинні бути визначені та усунені фактори, що їх спричиняють.



а – Центральне розтріскування, б – Западини, в – Бульбашки, г – Комірки Бенара

Рисунок 6.5 – Фотографії найбільш характерних дефектів стрічок анодів

Аналіз результатів показує, що критична характеристика що впливає на утворення дефектів на поверхні стрічок - це кількість зв'язки та в'язкість суспензії.

Дефекти, такі як «центральне розтріскування» (рис. 6.5а), трапляються, коли кількість зв'язки недостатньо висока, щоб утворити міцну полімерну матрицю, що утримує порошок [183]. Спосіб вирішення цієї проблеми полягає у збільшенні вмісту зв'язки або зменшенні вмісту порошку. «Комірки Бенарда» (рис. 6.5 г) утворюються у товстих стрічках, які отримані з низько в'язких суспензій з великою кількістю твердої фази внаслідок теплового руху. Щоб уникнути цього дефекту можна зменшити товщину стрічки або підвищити в'язкість суспензії шляхом зменшення вмісту розчинника, збільшенням кількості зв'язки, використанням зв'язки з вищою молекулярною масою. Інші способи полягають у тому, щоб підтримувати якомога нижчий градієнт температури від нижньої до верхньої частини стрічки та використовувати високо летючі розчинники. Дефект "бульбашок" і "западин" (6.5 б, в) викликаний захопленням під час перемішування або лиття суспензії повітрям. Цього дефекту можна уникнути відстоюючи суспензію протягом певного часу у резервуарі філь'єри перед литтям, використанням низько летючих розчинників (це збільшить час протягом якого бульбашки повітря будуть виходити з поверхні вже нанесеної стрічки) або використовуючи спеціальне деаераційне обладнання.

Шляхом регулювання складу суспензії, а саме розробленням суміші розчинів полімеру-зв'язки на двох розчинниках (ізопропиловий спирт та 1-п-бутанол) та контролем умов її лиття вдалось отримати бездефектні стрічки аноду (рис. 6.6) товщиною ~60 та ~300 мкм.



Рисунок 6.6 – Бездефектна стрічка аноду 8YSZ–NiO (40:60-мас.%)

Перед виготовленням КПК було досліджено властивості аноду, виготовленого методом стрічкового лиття. Для цього було поєднано між собою декілька стрічок аноду. Попередня фіксація стрічок проводилася за допомогою вакуумної пакувальної машини «Jumbo 30». Поєднання багатошарового пакету проводилося методом ізостатичного пресування у воді за допомогою ізостатичного ламінатора «IL-4008 PC». Тиск пресування складав 55 МПа, температура нагріву 55°C. Витримка під тиском 20 хв.

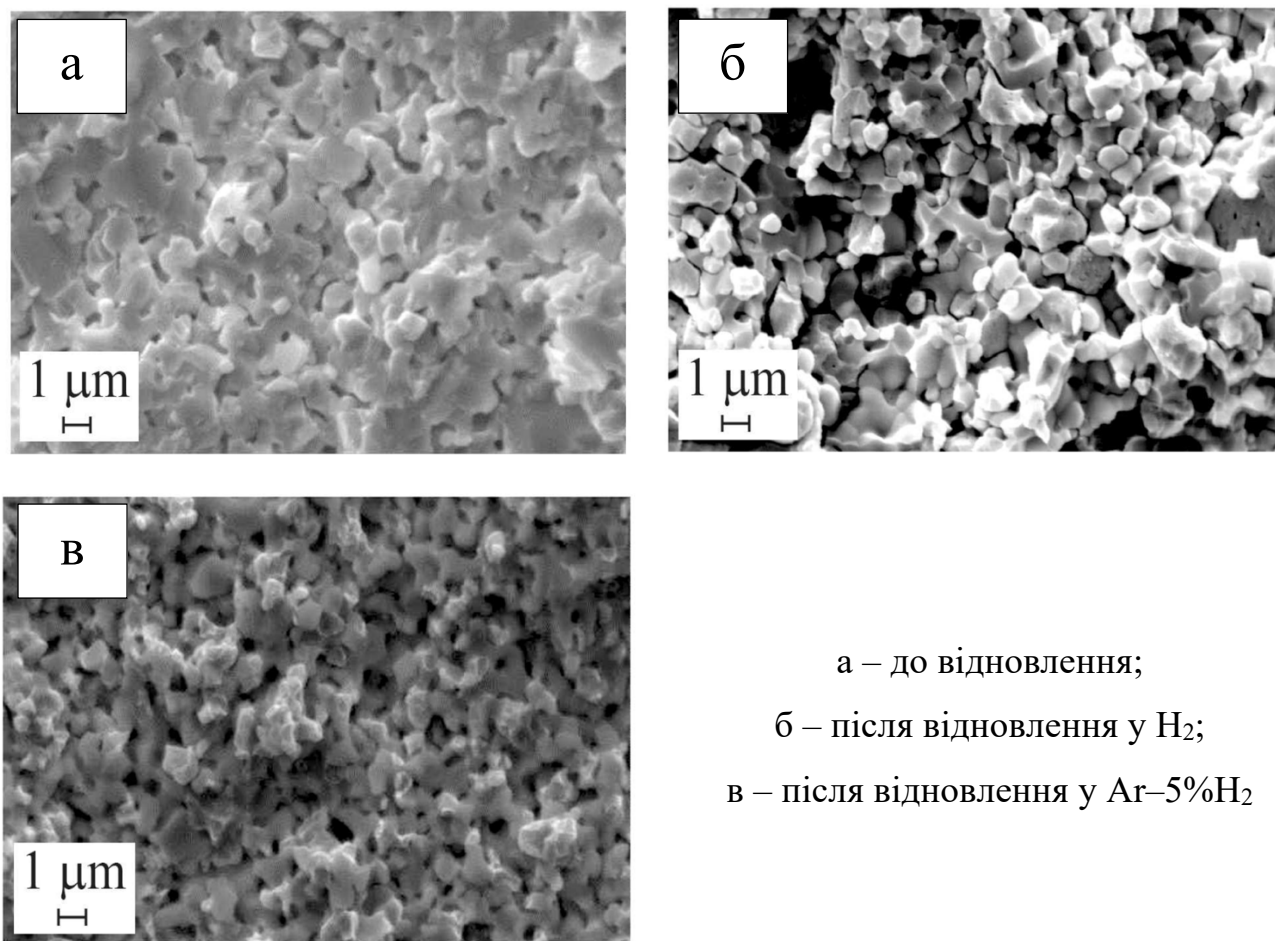
Було встановлено, що при ламінуванні усіх стрічок за один етап, тобто вся кількість стрічок ламінується одночасно, не вдається отримати щільного контакту між стрічками. У випадку коли ламінування відбувається поетапно вдається позбутися прошарків між не спеченими стрічками. Цей поетапний підхід до ламінування дозволяє нам запобігти деламінації стрічок після маніпуляцій із ними, та значного зниження шансів деламінації під час спікання.

Поєднані між собою стрічки спікали у повітряній печі «1600 VMK» фірми Linn High Term, Німеччина з контрольованою швидкістю нагрівання. Процес спікання відбувався у два етапи: перший етап – відпалювання органічних складових (полімер-зв'язка та пластифікатор) при температурі 450 °C та витримкою 3 год.;

другий етап – кінцеве спікання при температурі 1400 °С із витримкою 2 год. Для збереження планарності напівкомірок їхнє спікання проводили з додатковим навантаженням зверху, власне, між двох підкладок.

Структуру і фізико-механічні властивості зразків вивчали після однократного відновлення при 600°C упродовж 4 год. у чистому (99,9%) водні та у сумішах газів Ar–5%Н₂. Міцність вимірювали за триточкового згину призматичних зразків розміром 0,4×4×22мм.

На рисунку 6.7 наведено СЕМ зображення зламів анодів 8YSZ-NiO, виготовлених методом стрічкового лиття.



а – до відновлення;

б – після відновлення у Н₂;

в – після відновлення у Ar–5%Н₂

Рисунок 6.7 – СЕМ зображення зламів анодів 8YSZ-NiO, виготовлених методом стрічкового лиття

Видно, що у вихідному стані (рис. 6.7 а) зразкам характерний відкольний механізм руйнування по тілу зерна, що свідчить про його високу міцність. В той час

як в композитах виготовлених традиційним методом пресуванням суміші порошків 8YSZ та NiO [90] спостерігається міжзеренний механізм. Значення міцності анодів виготовлених стрічковим литтям було порівняно з композитами, виготовленими традиційним методом пресуванням суміші порошків 8YSZ та NiO [90] (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 - Фізико-механічні властивості кераміки 8YSZ-NiO отриманої різними технологіями виготовлення

Технологія виготовлення	Міцність матеріалу, МПа		
	вихідний	відновлення у H ₂	відновлення у Ar-5%H ₂
Пресування суміші порошків [90]	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). Порівняння мікроструктури зразків свідчить про більш рівномірний розподіл складових, а також дрібнозернистість анодів виготовлених стрічковим литтям. Вочевидь, що механічне змішування порошків 8YSZ та NiO між собою, з послідуочим додавання органічного полімеру-зв'язки може сприяти кращому розподіленню складових в структурі.

Після витримки у водні оксид нікелю повністю відновляється до металевого нікелю, видно рівномірний розподіл пор у структурі зламу (рис. 6.7 б), проте кермет володіє низькою міцністю (див. таблицю 6.2), що не задовольняє вимог до анодів-підкладок КПК. Спостерігається міжзеренний мікромеханізм руйнування (рис. 6.7б).

Після відновлення у суміші $\text{Ar}-5\% \text{H}_2$ структура зламу характерна для змішаного (крихко-в'язкого) мікромеханізму руйнування (рис. 6.7 в) за відсутності вторинних міжзеренних тріщин, які зафіксували для кермету, відновленого у чистому водні (рис. 6.7б). В результаті міцність цього матеріалу зменшилася лише на 19% порівняно з вихідним. Слід зазначити, що за такого режиму обробки частинки оксиду нікелю не відновлюються повністю, а лише на певну глибину від їх поверхні. Отже, що за визначеними фізико-механічними характеристиками матеріал, одержаний стрічковим литтям, у вихідному стані та після відновлення у суміші $\text{Ar}-5\% \text{H}_2$ переважає отриманий спіканням порошків, поступаючись йому після відновлення у чистому водні.

Наступним етапом було виготовлення стрічок електроліту. Важливо, стрічки мають бути якомога тонкими, оскільки це сприяє зменшенню його омичних втрат. Крім того, на відміну від аноду, електроліт КПК має бути щільним, задля перешкоджання прямого змішування палива та окисника. Виготовлення тонких стрічок можливе із суспензій низької в'язкості. Зниження в'язкості можливе через збільшення кількості розчинника, та через зменшення кількості полімеру-зв'язки або порошку.

На основі наявного досвіду були виготовлені бездефектні стрічки електроліту 8YSZ електроліту товщиною $\sim 25-30$ мкм.

На рисунку 6.8 наведено фотографії спечених електролітів різної товщини.

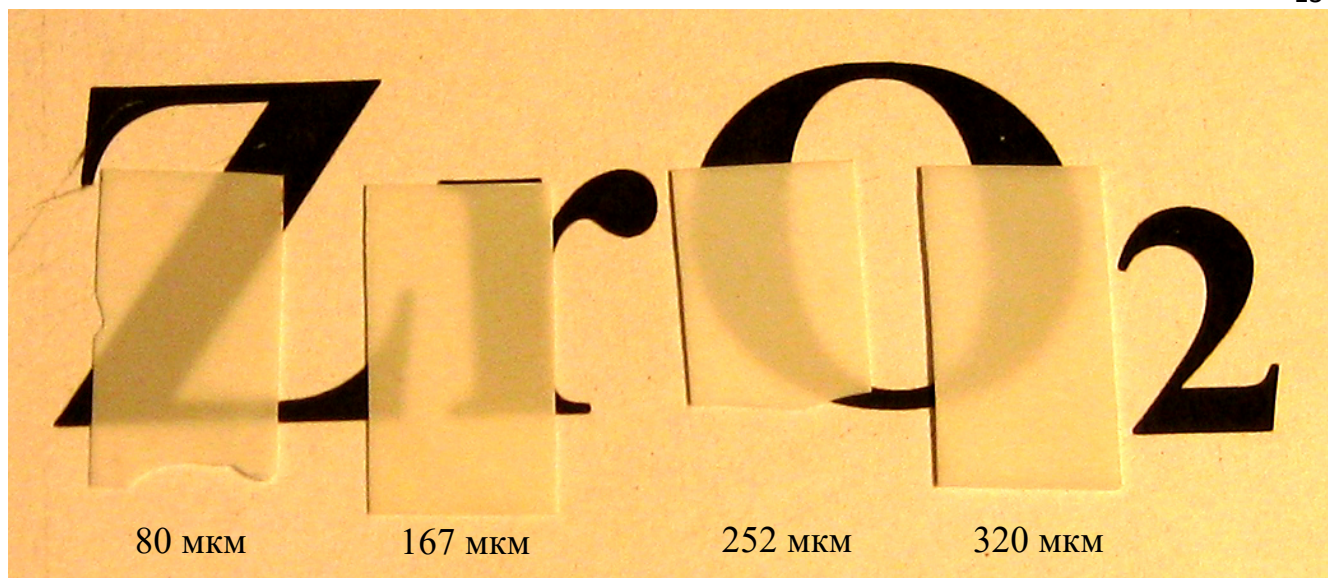


Рисунок 6.8 – Фотографії електролітів 8YSZ різної товщини після спікання

Напівпрозорість спечених електролітів попередньо може свідчити високу якість та відсутність внутрішніх дефектів.

Було досліджено значення іонної провідності електролітів різної товщини (табл. 6.3).

Таблиця 6.3 – Іонна провідність електролітів 8YSZ виготовлених методом стрічкового лиття

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

Встановлено, 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 було взято 3 стрічки аноду товщиною по 300 мкм, та 2 стрічки електроліту товщиною по 25 мкм. Перед збиранням необхідної кількості стрічок – вони були нарізані на шматочки розмірами 3х3 см (рис. 6.4).

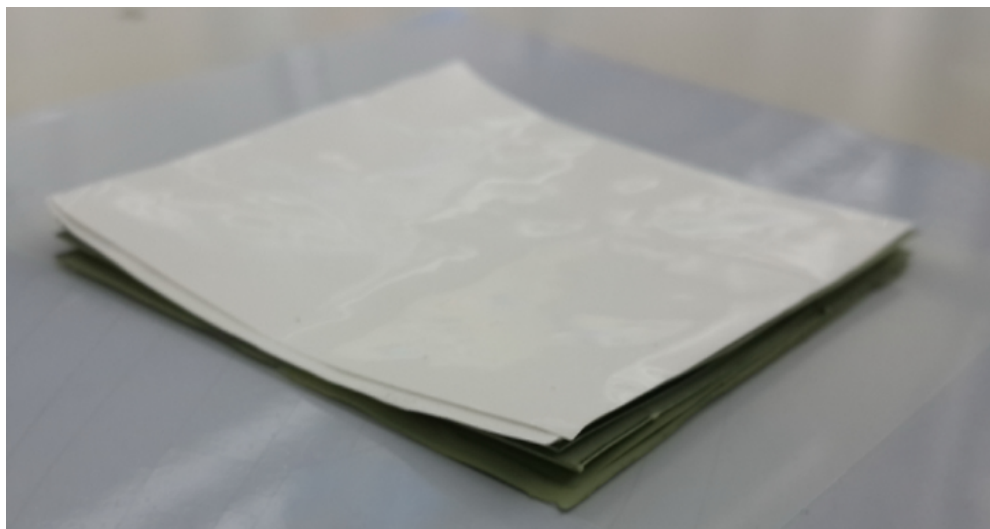


Рисунок 6.9 – Приготування стрічок до поєднання

Після ламінування напівкомірку було спечено за попередньо описаним режимом при температурі 1400 °С.

Катод наносили на спечену напівкомірку методом трафаретного друку комерційної пасти (Fuel Cell Materials, США) складу LSM – 8YSZ (50:50-мас.%). Спикання напівкомірки із катодом проводили при температурі 1100 °С із витримкою 1 год. Отриману КПК зображено на рисунку 6.10.

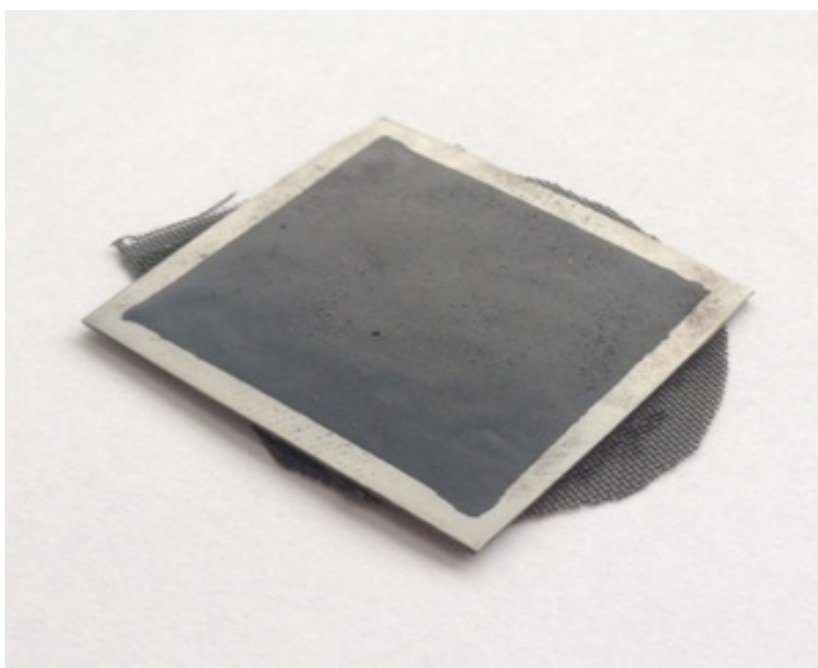
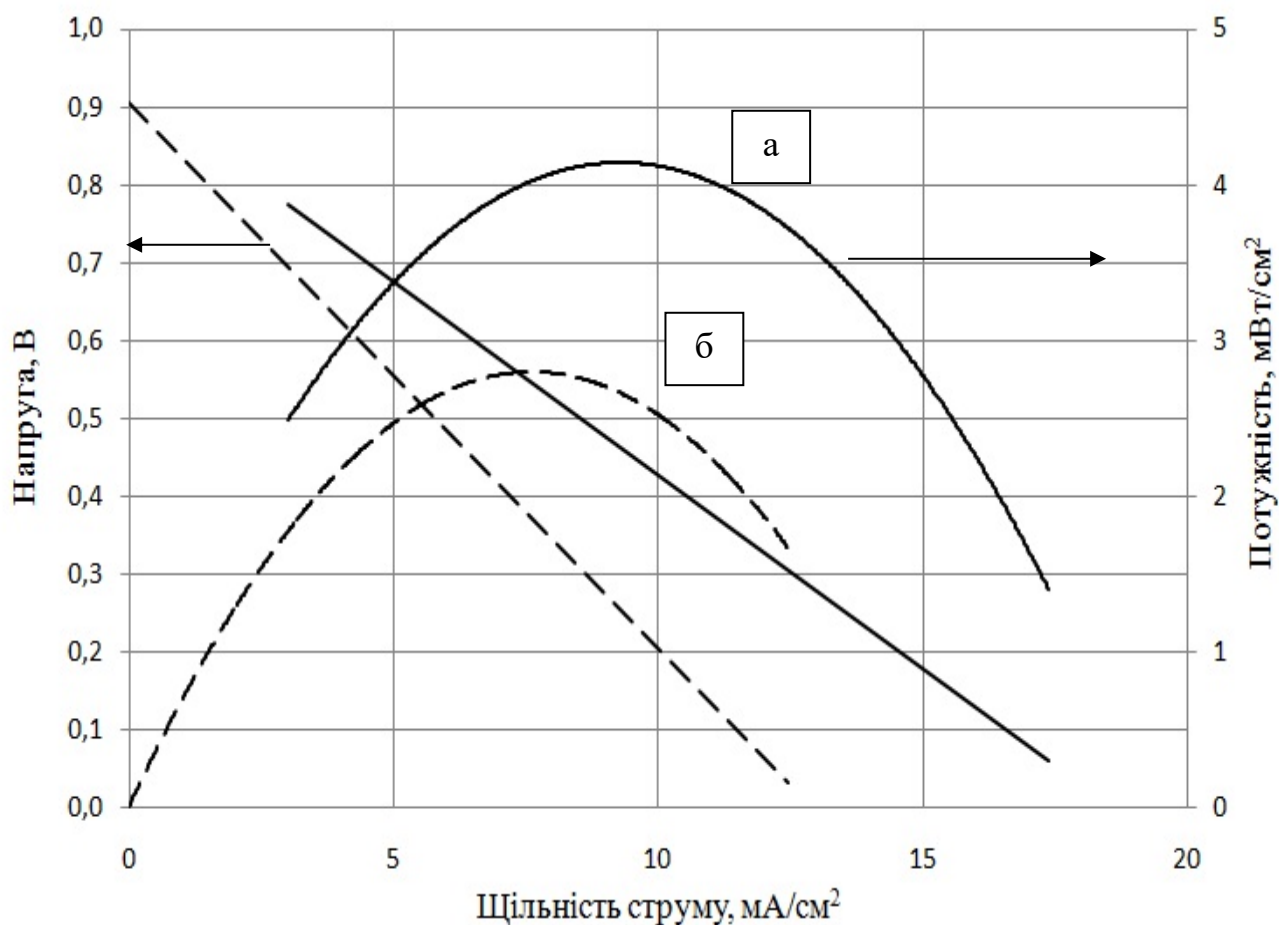


Рисунок 6.10 – Розроблена КПК

Розроблену КПК та її комерційний аналог (анод 8YSZ–NiO, електроліт 8YSZ, катод 8YSZ–LSM) було випробувано за допомогою стенду 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.

Вольт-амперні характеристики випробуваних КПК наведено на рисунку 6.11.



а – Розроблена КПК; б – комерційна КПК

Рисунок 6.11 – Вольт-амперні характеристики випробуваних КПК

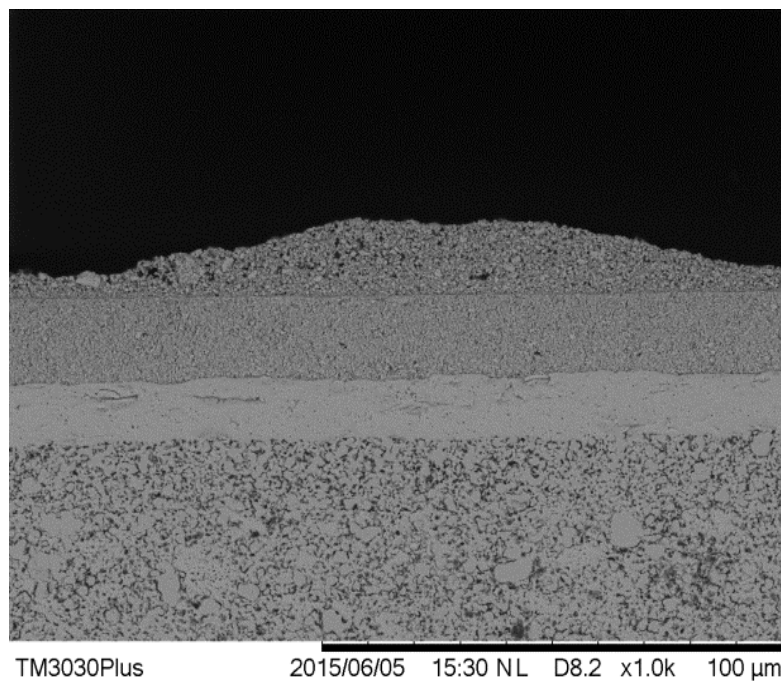
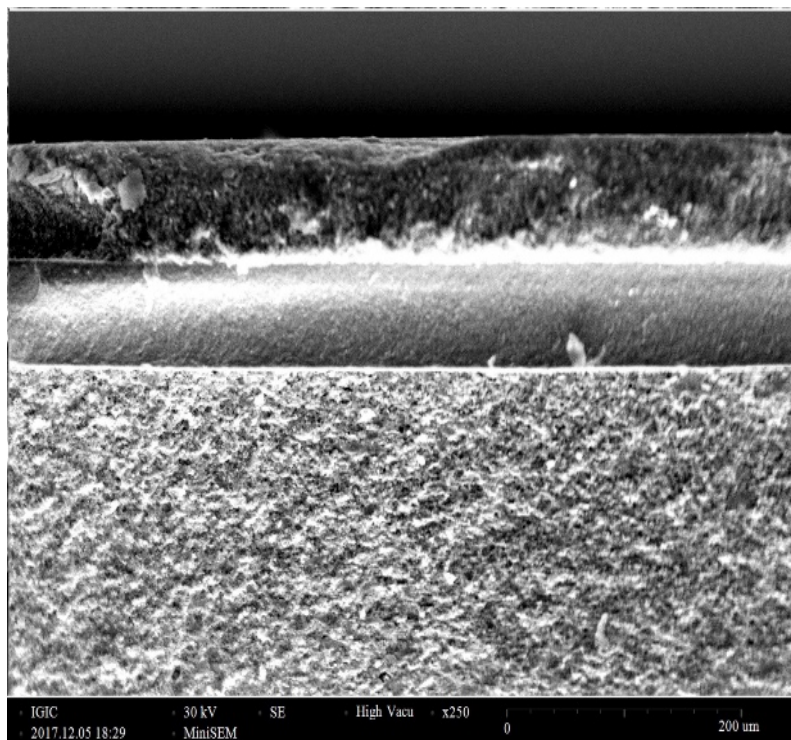
Напруга розімкненого кола при 800 °С для обох КПК складає ~ 0,9 В, що значно відрізняється від теоретичного значення, отриманого за формулою рівняння Нернста. Це може бути пояснено умовами випробувань, а саме відсутністю герметизації між паливними комірками та газовими трубами.

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 потужність для розробленої КПК складала 4.2 мВ/см^2 , в той час як її комерційний аналог – лише 2.8 мВ/см^2 . 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.

На рисунку 6.12 наведено структури КПК. З рисунку видно, що обидві паливні комірки не мали відшарувань між складовими а також видимих внутрішніх дефектів, усі шари є однорідними по структурі.

Варто також відмітити, що розроблена КПК мала наступну товщину складових: анод $\sim 700 \text{ мкм}$; електроліт $\sim 55 \text{ мкм}$ та катод $\sim 70 \text{ мкм}$. В той час для комерційної – ці значення складають всього 400, 15 та 20 мкм для аноду, електроліту та катоду, відповідно.

Як зазначалось раніше – ефективність роботи КПК значно залежить і від товщини складових. Це у свою чергу дає змогу зробити припущення про збільшення ефективності КПК виготовлених із розробленого порошку діоксиду цирконію при подальшому стоншенні їх складових.



а – розроблена КПК; б – комерційна КПК

Рисунок 6.12 – СЕМ зображення КПК

Висновки до розділу 6

1. Встановлені оптимальний склад суспензії та параметри лиття, що дозволяють отримати бездефектні стрічки аноду 8YSZ-NiO та електроліту 8YSZ на

основі розробленого порошку. 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: швидкість руху носія 0,55 м/хв, висота зазору філь'єри 400 мкм що відповідає градієнту зрізу $22,92 \text{ с}^{-1}$.

2. Діапазон в'язкості суспензій з яких були отримані най якісніші зразки стрічок складав від 12000 до 22000 мПа·с. Подальше підвищення в'язкості суспензій дозволить отримати товщі та міцніші стрічки, однак висока в'язкість створює труднощі під час перемішування та збільшує втрати при декантації суспензії. Проблема недостатньої товщини стрічки можна вирішити використовуючи в паливних комірках декілька шарів аноду з стрічок невеликої товщини.

3. Встановлено, що аноди 8YSZ–NiO, отримані за технологією стрічкового лиття, є перспективнішими для виготовлення анодів-підкладок КПК, ніж одержані традиційним методом спікання спресованої суміші порошків, оскільки у вихідному стані демонструють вищі значення міцності, 196 та 120 МПа, відповідно. Відновлення розроблених анодів краще проводити у суміші газів Ar–5%Н₂, оскільки в цьому випадку зберігається вищий рівень міцності, ніж після відновлення у чистому водні, 158 та 40 МПа, відповідно.

4. Встановлено, що іонна провідність електролітів в значній мірі залежить від його товщини. Показано, що збільшення товщини з 80 до 320 мкм призводить до падіння рівня провідності на 30%, з $8,5 \cdot 10^{-3}$ до $5,8 \cdot 10^{-3}$ См/см при 600 °С.

5. Виготовлена методом стрічкового лиття КПК на основі розробленого порошку 8YSZ за однакових умов випробування продемонструвала на 50% вищу питому потужність, в порівнянні з комерційним зразком того ж складу: електроліт 8YSZ, анод 8YSZ–NiO, катод 8YSZ–LSM. Так, за однакових умов випробування, температура 800 °С, паливо 5% Н₂ - 95% Ar та кисень з повітря як окисник, максимальна потужність для розробленої КПК складала 4.2 мВ/см², в той час як її комерційний аналог – лише 2.8 мВ/см².

ЗАГАЛЬНІ 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. Визначені 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. Оптимальним, серед досліджених, для подальшого виготовлення аноду-підкладки є склад з вмістом пороутворювача 18-об. %. Так, 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 порошоків 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 порошоків, 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Singhal S. C. High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications / S. C. Singhal, K. Kendall // Elsevier, Oxford, U. K, 2003. – 406 p.
2. Shaikh S. A review on selection of anode materials for solid oxide fuel cells / S. Shaikh, A. Muchtar, M. Somalu // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. – Vol. 51. – p. 1–8.
3. Fergus J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells / J. W. Fergus // Journal of Power Sources, 2006. – Vol. 162. – p. 30–40.
4. Current electrolytes and catalysts. Handbook of fuel cells-fundamentals, technology and application / T. Kawada, J. Mizusaki // Eds.: W. Vielstich [et al.], Fuel Cell Technology and Applications, Wiley and Sons, Chichester, England, 2003. – Vol. 4. – p. 987.
5. Kilner J. A. A study of oxygen ion conductivity in doped nonstoichiometric oxides / J. A. Kilner, R. J. Brook // Solid State Ionics, 1982. – Vol. 6. – p. 237–252.
6. Haile S. M. Fuel cell materials and components / S. M. Haile // Acta Materialia, 2003. – Vol. 51. – p. 5981–6000.
7. Jiang S. P. Challenges in the development of reversible solid oxide cell technologies: a mini review / S. P. Jiang // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2016. – Vol. 11. – p. 386–391.
8. Shao Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells / Z. Shao, W. Zhou, Z. Zhu // Progress in Materials Science, 2012. – Vol. 57. – p. 804–874.
9. Boldrin P. Progress and outlook for solid oxide fuel cells for transportation applications / P. Boldrin, N. P. Brandon // Nature Catalysis, 2019. – Vol. 2. – p. 571–577.

10. A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology / Giddey S., Badwal S. P. S., Kulkarni A. [et al.] // *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012. – Vol. 38. – p. 360–399.
11. Recent advances in material and performance aspects of solid oxide fuel cells / Sreedhar I., Agarwal B., Goyal P. [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019. – Vol. 848.
12. The structural optimization of ceramic fuel cells / O. Vasylyev, M. Brychevskyi, Y. Brodnikovskiy [et al.] // *Universal Journal of Chemistry*, 2016. – Vol. 4(2). – p. 31–54.
13. A review on cell/stack design for high performance solid oxide fuel cells / Timurkutluk B., Timurkutluk C., Mat M. [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016. – Vol. 56. – p. 1101–1121.
14. Classification of Solid Oxide Fuel Cells / Kuterbekov K.A., Bekmyrza K.Z., Kubenova M.M. [et al.] // *Nanomaterials*, 2022. – vol. 12 (7). – p. 1059.
15. Optimization of the strength of SOFC anode supports / Frandsen H. L., Ramos T., Faes A. [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*, 2012. – Vol. 32(5). – p. 1041–1052.
16. Möbius H. H. On the history of solid electrolyte fuel cells / H. H. Möbius // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1997. – Vol. 1. – p. 2–16.
17. Suzuki M. High power density solid oxide electrolyte fuel cells using Ru/Y₂O₃ stabilized zirconia cermet anodes / M. Suzuki, H. Sasaki, S. Otoshi // *Solid State Ionics*, 1993. – Vol. 62. – p. 125–130.
18. Uchida H. Effects of ionic conductivities of zirconia electrolytes on polarization properties of platinum anodes in solid oxide fuel cells / H. Uchida, M. Yoshida, M. Watanabe // *Journal of Physical Chemistry*, 1995. – Vol. 99. – p. 3282–3287.
19. Fuel Cell Handbook (7th Edition) / Published by the U.S. DOE, National Energy Technology Laboratory, 2004. – 428 p.

20. Zhu W. Z. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells / W. Z. Zhu, S. C. Deevi // *Materials Science and Engineering*, 2003. – Vol. 362(1–2). – p. 228–239.
21. Setoguchi T. Effects of anode material and fuel on anodic reaction of solid oxide fuel cells / T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi // *Journal of Electrochemical Society*, 1992. – Vol. 139. – p. 2875–2880.
22. Jiang S. P. Hydrogen oxidation at the nickel and platinum electrodes on yttria-tetragonal zirconia electrolyte / S. P. Jiang, S. P. S. Badwal // *Journal of Electrochemical Society*, 1997. – Vol. 144. – p. 3777–3784.
23. Aruna S. T. Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet anode material for solid oxide fuel cells / S. T. Aruna, M. Muthuraman, K. C. Patil // *Solid State Ionics*, 1998. – Vol. 111. – p. 45–51.
24. Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cell during fabrication and operation / Mori M., Yamamoto T., Itoh H. [et al.] // *Journal of Electrochemical Society*, 1998. – Vol. 145. – p. 1374–1381.
25. Duran P. Processing and characterization of nickel oxide/zirconia composite prepared by polymeric complex solution synthesis / P. Duran, J. Tartaj, F. Capel // *Journal of the European Ceramic Society*, 2003. – Vol. 23. – p. 2125–2133.
26. Raman spectroscopic monitoring of carbon deposition on hydrocarbon-fed solid oxide fuel cell anodes / Blinn K. S., Abernathy H., Li X. [et al.] // *Energy & Environmental Science*, 2012. – Vol. 5. – p. 7913–7917.
27. Finnerty C. M. Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane / C. M. Finnerty, N. J. Coe, R. H. Cunningham, R. M. Ormerod // *Catalysis Today*, 1998. – Vol. 46. – p. 137–145.
28. Enhancing coking resistance of Ni/YSZ electrodes: In situ characterization, mechanism research, and surface engineering / Yue W. X., Li Y. F., Zheng Y. [et al.] // *Nano Energy*, 2019. – Vol. 62. – p. 64–78.

29. Tao J. T. S. Catalytic Properties of the Perovskite Oxide $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ in Relation to Its Potential as a Solid Oxide Fuel Cell Anode Material / J. T. S. Tao, J. T. S. Irvine // *Chemistry of Materials*, 2004. – Vol. 16. – p. 4116–4121.
30. Double-Perovskite Anode Materials Sr_2MMoO_6 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) for Solid Oxide Fuel Cells / Huang Y.-H., Liang G., Croft M. [et al.] // *Chemistry of Materials*, 2009. – Vol. 21. – p. 2319–2326.
31. Zhang Q. Electrochemical performance of double-perovskite Ba_2MMoO_6 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) anode materials for solid oxide fuel cells / Q. Zhang, T. Wei, Y.-H. Huang // *Journal of Power Sources*, 2012. – Vol. 198. – p. 59–65.
32. Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review / Shu L. N., Sunarso J., Hashim S. S. [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019. – Vol. 44. – p. 31275–31304.
33. Tao S. W. A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells / S. W. Tao, J. T. S. Irvine // *Nature Materials*, 2003. – Vol. 2. – p. 320–323.
34. Tsipis E. V. Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review: I Electrochemical behavior vs. materials science aspects / E. V. Tsipis, V. V. Kharton // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008. – Vol. 12. – p. 1367–1391.
35. Improvement of the electrochemical properties of novel solid oxide fuel cell anodes, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_4\text{Sr}_8\text{Ti}_{11}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{37.5-\delta}$, using Cu–YSZ-based cermets / Ruiz-Morales J. C., Canales-Vázquez J., Marrero-López D. [et al.] // *Electrochimica Acta*, 2007. – Vol. 52. – p. 7217–7225.
36. Hasan H. S. US Patent 3.558.360; filed October 30, 1964. Modified November 2, 1967. Granted March 31, 1970 / H. S. Hasan // US Patent, 1970.
37. Wang W. Progress in solid oxide fuel cells with nickel-based anodes operating on methane and related fuels / W. Wang, C. Su, Y. Wu [et al.] // *Chemical Reviews*, 2013. – Vol. 113. – p. 8104–8151.

38. Shri Prakash B. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review / B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, S. T. Aruna // Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. – Vol. 36. – p. 149–179.
39. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / Mahato N., Banerjee A., Gupta A. [et al.] // Progress in Materials Science, 2015. – Vol. 72. – p. 141–337.
40. A Stability Study of Ni/Yttria-Stabilized Zirconia Anode for Direct Ammonia Solid Oxide Fuel Cells / Yang J., Salem Molouk A. F., Okanishi T. [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces, 2015. – Vol. 7(51). – p. 28701–28707.
41. Ni-GDC and Ni-YSZ electrodes operated in solid oxide electrolysis and fuel cell modes / Sciazko A., Shimura T., Komatsu Y. [et al.] // Journal of Thermal Science and Technology, 2021. – Vol. 16(1). – p. JTST0013.
42. Development of nickel-based cermet anode materials in solid oxide fuel cells – Now and future / Liu Y., Shao Z., Mori T. [et al.] // Materials Reports: Energy, 2021. – Vol. 1(1). – p. 100003.
43. Anode material for solid oxide fuel cell: a review / Ahmed N., Devi S., Dar M. A. [et al.] // Indian Journal of Physics, 2024. – Vol. 98. – p. 877–888.
44. McIntosh S. Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells / S. McIntosh, R. J. Gorte // Chemical Reviews, 2004. – Vol. 104. – p. 4845–4865.
45. Goodenough J. B. Alternative anode materials for solid oxide fuel cells / J. B. Goodenough, Y. H. Huang // Journal of Power Sources, 2007. – Vol. 173. – p. 1–10.
46. He H. P. Highly sulfur tolerant Cu-ceria anodes for SOFCs / H. P. He, R. J. Gorte, J. M. Vohs // Electrochemical and Solid-State Letters, 2005. – Vol. 8. – p. A279–A280.
47. Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of Cu/CeO₂/YSZ SOFC anodes / Jung S. W., Lu C., He H. P. [et al.] // Journal of Power Sources, 2006. – Vol. 154. – p. 42–50.

48. Role of hydrocarbon deposits in the enhanced performance of direct-oxidation SOFCs / McIntosh S., Vohs J. M., Gorte R. J. // *Journal of Electrochemical Society*, 2003. – Vol. 150. – p. A470–A476.
49. Ceria-Co-Cu-based SOFC anode for direct utilisation of methane or ethanol as fuels / Sarruf B. J. M., Hong J.-E., Steinberger-Wilckens R. [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020. – Vol. 45(8). – p. 5297–5308.
50. Advanced anode for high-temperature fuel cell. Atkinson A., Barnett S., Gorte R. J. [et al.] // *Nature Materials*, 2004. – Vol. 3. – p. 17.
51. Kalra P. Modelling of a High Temperature Solid Oxide Fuel Cell / P. Kalra, R. Garg, A. Kumar // *Journal of Energy Technologies and Policy*, 2015. – Vol. 5(2). – p. 76–83.
52. Kalra P. Kinetics Analysis of Reactions at Triple Phase Boundaries of Anode Supported Tubular Solid Oxide Fuel Cell / P. Kalra, R. K. Garg, A. Kumar // *Asian Journal of Chemistry*, 2018. – Vol. 30(3). – p. 561–566.
53. Bieberle A. The electrochemistry of Ni pattern anodes used as solid oxide fuel cell model electrodes / A. Bieberle, L. P. Meier, L. J. Gauckler // *Journal of Electrochemical Society*, 2001. – Vol. 148. – p. A646–A656.
54. Goodwin D. G. Modeling electrochemical oxidation of hydrogen on Ni–YSZ pattern anodes / D. G. Goodwin, H. Zhu, A. M. Colclasure // *Journal of Electrochemical Society*, 2009. – Vol. 156. – p. B1004–B1021.
55. Lynch M. E. Triple-phase boundary and surface transport in mixed conducting patterned electrodes / M. E. Lynch, D. S. Mebane, Y. Liu [et al.] // *Journal of Electrochemical Society*, 2008. – Vol. 155. – p. B635–B643.
56. Evaluation of solid oxide fuel cell anode based on active triple phase boundary length and tortuosity / Hasanabadi A., Baniassadi M., Abrinia K. [et al.] // *Energy Equipment and Systems*, 2016. – Vol. 4(1). – p. 11–19.
57. Correlation between triple phase boundary and the microstructure of Solid Oxide Fuel Cell anodes: The role of composition, porosity and Ni densification / Lu X.,

Heenan T. M. M., Bailey J. J. [et al.] // *Journal of Power Sources*, 2017. – Vol. 365. – p. 210–219.

58. A Perspective on the Role of the Three-Phase Boundary in Solid Oxide Fuel Cell Electrodes / Bertei A., Ruiz-Trejo E., Clematis D. [et al.] // *Bulgarian Chemical Communications*, 2018. – Vol. 50 Special Issue D. – p. 31–38.

59. Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode / Wilson J. R., Kobsiriphat W., Mendoza R. [et al.] // *Nature Materials*, 2006. – Vol. 5(7). – p. 541–544.

60. Computation of TPB length, surface area and pore size from numerical reconstruction of composite solid oxide fuel cell electrodes / Kenney B., Valdmanis M., Baker C. [et al.] // *Journal of Power Sources*, 2009. – Vol. 189. – p. 1051–1059.

61. Ioselevich A. Statistical geometry of reaction space in porous cermet anodes based on ion-conducting electrolytes patterns of degradation / A. Ioselevich, A. A. Kornyshev, W. Lehnert // *Solid State Ionics*, 1999. – Vol. 124. – p. 221–237.

62. Three-dimensional random resistor-network model for solid oxide fuel cell composite electrodes / Abbaspour A., Luo J. L., Nandakumar K. // *Electrochimica Acta*, 2010. – Vol. 55. – p. 3944–3950.

63. Geometrical modeling of microstructure of solid oxide fuel cell composite electrodes / Abbaspour A., Wen X., Nandakumar K. [et al.] // *Journal of Power Sources*, 2008. – Vol. 185. – p. 961–966.

64. Percolation modeling investigation of TPB formation in a solid oxide fuel cell electrode–electrolyte interface / Martinez A. S., Brouwer J. // *Electrochimica Acta*, 2008. – Vol. 53. – p. 3597–3609.

65. Linking the microstructure, performance and durability of Ni-yttria-stabilized zirconia solid oxide fuel cell anodes using three-dimensional focused ion beam-scanning electron microscopy imaging / Wilson J. R., Cronin J. S., Barnett S. A. // *Scripta Materialia*, 2011. – Vol. 65. – p. 67–72.

66. Kim S. Ni–YSZ cermet anode fabricated from NiO–YSZ composite powder for high-performance and durability of solid oxide fuel cells / S. Kim, H. Moon, S. Hyun // *Solid State Ionics*, 2007. – Vol. 178. – p. 1304–1309.
67. Influence of reduction conditions of NiO on its mechanical and electrical properties / Brodnikovskiy Y., Vasylyv B., Podhurska V. [et al.] // *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, 2016. – Vol. 6(1). – p. 113–121.
68. Electrical conductivity and microstructure of Ni-YSZ anode prepared by liquid dispersion method / Pratihari S. K., Baus R. N., Mazumder S. [et al.] // In: *Proceedings of the Sixth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC-VI)*, editors: S. C. Singhal, M. Dokiya. Pennington, NJ: The Electrochemical Society, 1999. – 99(19). – p. 513–521.
69. Mechanical strength and electrical conductivity of Ni–YSZ cermets fabricated by viscous processing / Grahl-Madsen L., Larsen P. H., Bonanos N. [et al.] // *Journal of Materials Science*, 2006. – Vol. 41. – p. 1097–1107.
70. A Review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cells / Jiang S. P., Chan S. H. // *Journal of Materials Science*, 2004. – Vol. 39(14). – p. 4405–4439.
71. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode / Yu J. H., Park G. W., Lee S. [et al.] // *Journal of Power Sources*, 2007. – Vol. 163(2). – p. 926–932.
72. Conductivity of porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ cermets / Dees D. W., Claar T. D., Ealser T. E. [et al.] // *Journal of Electrochemical Society*, 1987. – Vol. 134. – p. 2141–2146.
73. Tailoring the Microstructure of a Solid Oxide Fuel Cell Anode Support by Calcination and Milling of YSZ / Hanifi A., Laguna-Bercero M., Sandhu N. [et al.] // *Scientific Reports*, 2016. – Vol. 6. – p. 27359.
74. Jia L. Effects of pre-calcined YSZ powders at different temperatures on Ni–YSZ anodes for SOFC / L. Jia, Z. Lu, J. Miao, Z. Liu, G. Li, W. Su // *Journal of Alloys and Compounds*, 2006. – Vol. 414. – p. 152–157.

75. Matsushima T. Effects of sinterability of YSZ powder and NiO content on characteristics of Ni–YSZ cermets / T. Matsushima, H. Ohrai, T. Hirai // *Solid State Ionics*, 1998. – Vol. 111. – p. 315–321.
76. Бродніковський Є. М. Закономірності формування структури, механічних та електричних властивостей аноду Ni-ZrO₂ керамічної паливної комірки. Дисертація, канд.тех.наук: 05.02.01 – матеріалознавство. – Київ, 2012. – с.197.
77. Cassidy M. The reduction of nickel–zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes / M. Cassidy, G. Lindsay, K. Kendall // *Journal of Power Sources*, 1996. – Vol. 61. – p. 189–192.
78. Effects of anode fabrication parameters on the performance and redox behavior of solid oxide fuel cells / Timurkutluk B., Mat M. [et al.] // *Journal of Power Sources*, 2014. – Vol. 258. – p. 108–116.
79. Fouquet D. Proceedings of the 5th European SOFC Forum / D. Fouquet, A. C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée // 2002. – p. 467–474.
80. Fouquet D. Kinetics of oxidation and reduction of Ni/YSZ cermets / D. Fouquet, A. C. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée // *Ionics*, 2003. – Vol. 9. – p. 103–108.
81. Robert G. Anode substrate design for redox-stable ASE cells / G. Robert, A. Kaiser, E. Batawi // In: *Proceedings of the 6th European SOFC forum*, 2004. – p. 193.
82. Pihlatie M. Testing and improving the redox stability of Ni-based solid oxide fuel cells / M. Pihlatie, T. Ramos, A. Kaiser // *Journal of Power Sources*, 2009. – Vol. 193. – p. 322–330.
83. Faes A. Design of experiment approach applied to reducing and oxidizing tolerance of anode supported solid oxide fuel cell. Part I: Microstructure optimization / A. Faes, J. M. Fuerbringer, D. Mohamedi, A. Hessler-Wyser, G. Caboche, J. Van Herle // *Journal of Power Sources*, 2011. – Vol. 196. – p. 7058–7069.
84. Robert G. Structured body for an anode used in fuel cells / G. Robert, A. F. J. Kaiser, E. Batawi // U.S. Patent 20030165726 A1, 2003. – 4 September 2003.

85. Grahl-Madsen L. Mechanical strength and electrical conductivity of Ni–YSZ cermets fabricated by viscous processing / L. Grahl-Madsen, P. H. Larsen, N. Bonanos, J. Engell, S. Linderroth // *Journal of Materials Science*, 2006. – Vol. 41. – p. 1097–1107.
86. Malzbender J. Reduction and re-oxidation of anodes for solid oxide fuel cells / J. Malzbender, E. Wessel, R. W. Steinbrech // *Solid State Ionics*, 2005. – Vol. 176. – p. 2201–2203.
87. Robert G. Anode supported solid oxide fuel cells with a thick anode substrate / G. Robert, A. Kaiser, K. Honegger, E. Batawi // In: *Proceedings of the 5th European SOFC Forum*, 2002. – p. 193.
88. Klemenso T. Ni–YSZ solid oxide fuel cell anode behavior upon redox cycling based on electrical characterization / T. Klemenso, M. Mogensen // *Journal of the American Ceramic Society*, 2007. – Vol. 90. – p. 3582–3588.
89. Pihlatie M. H. Electrical conductivity of Ni–YSZ composites: Variants and redox cycling / M. H. Pihlatie, A. Kaiser, M. B. Mogensen // *Solid State Ionics*, 2012. – Vol. 222–223. – p. 38–46.
90. Вплив відновлювального і окиснювального середовищ на фізико-механічні властивості керамік ScCeSZ–NiO та YSZ–NiO / Василів Б. Д., Подгурська В. Я., Осташ О. П., Васильєв О. Д., Бродніковський Є. М. // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*, 2013. – Vol. 49, № 2. – p. 5–13.
91. Synthesis and properties of Ni–SDC cermets for IT-SOFC anode by co-precipitation / Fang X. H., Zhu G. Y., Xia C. R. // *Solid State Ionics*, 2004. – Vol. 168(1–2). – p. 31–36.
92. New chemical routes for preparation of ultrafine NiO—YSZ powders for SOFC anode applications / Esposito V., Ottavi C. D., Ferrari S. [et al.] // *Electrochemical Society Proceedings*, 2003. – Vol. 7. – p. 643–652.
93. Marinsek M. Preparation of Ni–YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by the gel-precipitation method / M. Marinsek, K. Zupan, J. Macek // *Journal of Power Sources*, 2000. – Vol. 86(1–2). – p. 383–389.

94. Preparation of Ni/YSZ materials for SOFC anodes by buffer-solution method / Ying L., Xie Y., Gong J. [et al.] // *Materials Science and Engineering B*, 2001. – Vol. 86(2). – p. 119–122.
95. Properties of Ni/YSZ porous cermets for SOFC anode substrates prepared by tape casting and coat-mix process / Simwonis D., Thülen H., Dias F. J. [et al.] // *Journal of Materials Processing Technology*, 1999. – Vol. 92–93. – p. 107–111.
96. The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC / Lee J.-H., Heo J.-W., Lee D.-S. [et al.] // *Solid State Ionics*, 2003. – Vol. 158(3–4). – p. 225–232.
97. Ringuede A. Assessment of Ni/YSZ anodes prepared by combustion synthesis / A. Ringuede, D. Bronine, J. R. Frade // *Solid State Ionics*, 2002. – Vol. 146(3–4). – p. 219–224.
98. Marinsek M. Ni–YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis / M. Marinsek, K. Zupan, J. Macek // *Journal of Power Sources*, 2002. – Vol. 106(1–2). – p. 178–188.
99. Characteristics of slurry-coated nickel zirconia cermet anodes for solid oxide fuel-cells / Kawada T., Sakai N., Yokokawa H. [et al.] // *Journal of Electrochemical Society*, 1990. – Vol. 137(10). – p. 3042–3047.
100. Pratihari S. K. Processing microstructure property correlation of porous Ni-YSZ cermets anode for SOFC application / S. K. Pratihari, A. Dassharma, H. S. Maiti // *Materials Research Bulletin*, 2005. – Vol. 40(11). – p. 1936–1944.
101. Fabrication of NiO/YSZ anode material for SOFC via mixed NiO precursors / Han K. R., Jeong Y., Lee H. [et al.] // *Materials Letters*, 2007. – Vol. 61. – p. 1242–1245.
102. Виготовлення остового аноду для керамічних паливних комірок та дослідження його механічної поведінки / Бродніковський Є. М., Бричевський М. М., Чедрик В. І. [та ін.] // *Електронна мікроскопія та міцність матеріалів*, 2010. – Vol. 17. – p. 97–101.

103. Buyukaksoy A. Effect of porous YSZ scaffold microstructure on the long-term performance of infiltrated Ni–YSZ anodes / A. Buyukaksoy, S. Kammampata, V. Birss // *Journal of Power Sources*, 2015. – Vol. 287. – p. 349–358.
104. Fabrication and modification of solid oxide fuel cell anodes via wet impregnation/infiltration technique / Z. B. Liu, B. B. Liu, D. Ding [et al.] // *Journal of Power Sources*, 2013. – Vol. 237. – p. 243–259.
105. Stubikan V. S. Crystallography and applications of zirconia and zirconia solid solutions / V. S. Stubikan // *God. Jugosl. Cent. cristalogr.*, 1985. – Vol. 20. – p. 5–29.
106. Sato T. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing under controlled humidity conditions / T. Sato, S. Ohtaki, T. Endo // *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985. – Vol. 68, № 12. – p. 320–322.
107. Hannink R. H. J. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000. – Vol. 83, № 3. – p. 461–487.
108. Kubo T. Effect of calcining temperature on the tetragonal-to-monoclinic phase transition characteristics in 2 mol% yttria-doped zirconia ceramics / T. Kubo, K. Ichikawa, N. Machida, H. Sakai, T. Shigematsu // *Journal of Materials Science*, 2000. – Vol. 35. – p. 3053–3057.
109. Chevalier J. Forty years after the promise of «ceramic steel»: Zirconia-based composites with a metal-like mechanical behavior / J. Chevalier, A. Liens, H. Reveron, F. Zhang, P. Reynaud, Th. Douillard, L. Preiss, V. Sergo, V. Lughi, M. Swain, N. Courtois // *J. Am. Ceram. Soc.*, 2019. – Vol. 101. – p. 1–31.
110. Jiang Sh. Phase transformation and lattice parameter changes of nontrivalent rare earth doped YSZ as a function of temperature / Sh. Jiang, X. Huang, Zh. He, A. Buyers // *JMEPEG*, 2018. – Vol. 27. – p. 2263–2270.
111. Milovich F. Effect of high-temperature annealing on the valence state of Ce ions and the mechanical properties of (ZrO₂)_{0.972}(Y₂O₃)_{0.02}(CeO₂)_{0.008} crystals / F. Milovich, A. Kulebyakin, M. Borik, R. Eremina, E. Lomonova, V. Myzina, N. Tabachkova, I.

Yatsyk, E. Skryleva, N. Shulga // Materials Chemistry and Physics, 2019. – Vol. 238. – p. 19–30.

112. Stubican V. S. Phase relationships in some ZrO_2 systems. Science and technology of zirconia / V. S. Stubican, G. S. Corman, J. R. Hellmann, G. Senft // Advances in Ceramics; Ed. N. Claussen, M. Ruhle, A. V. Heuer – Columbus, OH: The American Ceramic Society, 1984. – Vol. 12. – p. 96–106.

113. Ruh R. Phase relations in the system $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ at low Y_2O_3 contents / R. Ruh, K. S. Mazdiyashi, P. G. Valentino, H. O. Bielstein // J. Am. Ceram. Soc., 1984. – Vol. 67, № 9. – p. 190–192.

114. Characterization of scandia stabilized zirconia prepared by glycine nitrate process and its performance as the electrolyte for IT-SOFC / D. Lee, I. Lee, T. Y. Jeon [et al.] // Solid State Ionics, 2005. – Vol. 176(11–12). – p. 1021–1025.

115. Molenda J. Functional materials for the IT-SOFC / J. Molenda, K. Swierczek, W. Zajac // Journal of Power Sources, 2007. – № 173. – p. 657–670.

116. Васильєв О. Д. Цирконієва кераміка та її перспективи в Україні / О. Д. Васильєв, Г. Я. Акімов, О. Ю. Коваль // Вогнетриви та технічна кераміка, 2000. – № 10. – p. 2–5.

117. Celik S. Mechanical and electrochemical behavior of novel electrolytes based on partially stabilized zirconia for solid oxide fuel cells / S. Celik, B. Timurkutluk, S. Toros // Ceramics International, 2015. – Vol. 41, Issue 7. – p. 8785–8790.

118. Naito H. Oxygen transport properties in $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ by SIMS analysis / H. Naito, N. Sakai, T. Otake // Solid State Ionics, 2000. – Vol. 135. – p. 669–673.

119. Yang B. C. Atomic-layer-deposited ZrO_2 -doped CeO_2 thin film for facilitating oxygen reduction reaction in solid oxide fuel cell / B. C. Yang, D. Go, S. Oh // Applied Surface Science, 2019. – Vol. 473. – p. 102–106.

120. Somacescu S. Bimodal mesoporous $\text{NiO/CeO}_2\text{--YSZ}$ with enhanced carbon tolerance in catalytic partial oxidation of methane — potential IT-SOFCs anode / S. Somacescu, N. Cioatera, P. Osiceanu // Applied Catalysis B: Environmental, 2019. – Vol. 241. – p. 393–406.

121. Yoon K. J. Polarization measurements on single-step co-fired solid oxide fuel cells (SOFCs) / K. J. Yoon, P. Zink, S. Gopalan, U. B. Pal // *Journal of Power Sources*, 2007. – Vol. 172, Issue 1. – p. 39–49.
122. Zhao F. Dependence of polarization in anode-supported solid oxide fuel cells on various cell parameters / F. Zhao, A. V. Virkar // *Journal of Power Sources*, 2005. – Vol. 141, Issue 1. – p. 79–95.
123. Sarikaya A. Effect of various pore formers on the microstructural development of tape-cast porous ceramics / A. Sarikaya, F. Dogan // *Ceramics International*, 2013. – Vol. 39. – p. 403–413.
124. Sanson A. Influence of pore formers on slurry composition and microstructure of tape cast supporting anodes for SOFCs / A. Sanson, P. Pinasco, E. Roncari // *Journal of European Ceramic Society*, 2008. – Vol. 28. – p. 1221–1226.
125. Sharif M. Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet–visible spectroscopy / M. Sharif, F. Golestani, E. Khatibi [et al.] // *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineering*, 2009. – Vol. 40. – p. 524–527.
126. Kim M. Fabrication of anode support for solid oxide fuel cell using zirconium hydroxide as a pore former / M. Kim, J. Lee, J.-H. Han // *Journal of Power Sources*, 2011. – Vol. 196. – p. 2475–2482.
127. Horri B. A. Characteristics of Ni/YSZ ceramic anode prepared using carbon microspheres as a pore former / B. A. Horri, C. Selomulya, H. Wang // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012. – Vol. 37. – p. 15311–15319.
128. Chen K. Performance evolution of NiO/yttria-stabilized zirconia anodes fabricated at different compaction pressures / K. Chen, X. Chen, Z. Lu, N. Ai, X. Huang, W. Su // *Electrochimica Acta*, 2009. – Vol. 54. – p. 1355–1361.
129. Rice R. W. Porosity of ceramics / New York: Marcel Dekker, 1998. – p. 528.
130. Sarikaya A. Development of the anode pore structure and its effects on the performance of solid oxide fuel cells / A. Sarikaya, V. Petrovsky, F. Dogan // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013. – Vol. 38, Issue 24. – p. 10081–10091.

131. Effects of anode and electrolyte microstructures on performance of solid oxide fuel cells / Kim S.D., Lee J.J., Moon H. [et al.] // Journal of Power Sources, 2007. – vol. 169. – p. 265–270.
132. Nano-Composite Ni-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} Anode Functional Layer for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells / J. G. Lee [et al.] // Electrochimica Acta, 2014. – Vol. 129. – p. 100–106.
133. Ni–YSZ gradient anodes for anode-supported SOFCs / J. Kong, K. Sun, D. Zhou, N. Zhang [et al.] // Journal of Power Sources, 2007. – Vol. 166. – p. 337–342.
134. Characteristics of NiO–YSZ anode based on NiO particles synthesized by the precipitation method / K. Chen, Z. Lü, X. Chen [et al.] // Journal of Alloys and Compounds, 2008. – Vol. 454. – p. 447–453.
135. Characteristics of SOFC single cells with anode active layer via tape casting and co-firing / H. Moon, S. D. Kim, E. W. Park [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy, 2008. – Vol. 33. – p. 2826–2833.
136. Cai Q. Investigation of the active thickness of solid oxide fuel cell electrodes using a 3D microstructure model / Q. Cai, C. S. Adjiman, N. P. Brandon // Electrochimica Acta, 2011. – Vol. 56. – p. 10809–10819.
137. Zheng K. Investigation of the electrochemical active thickness of solid oxide fuel cell anode / K. Zheng, L. Li, M. Ni // International Journal of Hydrogen Energy, 2014. – Vol. 39, Issue 24. – p. 12904–12912.
138. Optimizing fuel transport and distribution in gradient channel anode of solid oxide fuel cell / S. Wei, K. Zheng, Y. Yangtian [et al.] // Chemical Engineering Science, 2024. – Vol. 285. – p. 119558.
139. Modeling and optimizing of anode-supported solid oxide fuel cells with gradient anode: Part II. Optimization and discussion / P. Fu, H. Shi, Y. Song, J. Yang, [et al.] // Numerical Heat Transfer, Part A: Applications, 2019. – p. 1–18. doi:10.1080/10407782.2019.1676
140. Multilayer tape-casting method for anode-supported planar SOFCs / W. Zhenrong, Q. Jiqin, C. Jiadi [et al.] // Fuel Cells Bulletin, 2007. – 2007(8). – p. 12–15.

141. Development of IT-SOFC unit cells with anode-supported thin electrolytes via tape casting and co-firing / M. Hwan, D. K. Sun, H. H. Sang [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy, 2008. – Vol. 33, Issue 6. – p. 1758–1768.

142. Fabrication and characterization of Ni-ScZ gradient anodes/SSZ electrolyte for anode-supported SOFCs by tape casting and co-sintering technique / J. Chao, M. Yachun, Z. Naiqing [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy, 2015. – Vol. 40, Issue 26. – p. 8433–8441.

143. Graded porous solid oxide fuel cells fabricated by multilayer tape casting and co-firing progress / N. Lifang, S. Quan, L. Ze [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40, № 46. – P. 16503–16508.

144. Processing of high-performance anode-supported planar solid oxide fuel cell / R. N. Basu, A. D. Sharma, A. Dutta [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33. – P. 5748–5754.

145. Fabrication and evaluation of anode and thin Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 film by co-tape casting and co-firing technique / S. Le, K. N. Sun, N. Zhang [et al.] // Journal of Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – P. 2644–2648.

146. Manufacturing of anode-supported SOFC's: processing parameters and their influence / S. Ramousse, M. Menon, K. Brodersen [et al.] // ECS Trans. – 2007. – Vol. 7. – P. 317–327.

147. Schafbauer W. Influence of thermal treatment during cell manufacturing on the performance of tape cast solid oxide fuel cells / W. Schafbauer, N. H. Menzler, H. P. Buchkremer // ECS Trans. – 2009. – Vol. 25. – P. 649–654.

148. Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity / ISO-5017-2013.

149. Borger A. The ball on three balls test for strength testing of brittle discs – stress distribution in the disc / A. Borger, P. Supancic, R. Danzer // Journal of European Ceramic Society. – 2002. – Vol. 22. – P. 1425–1436.

150. Danzer R. The ball on three balls test-Strength and failure analysis of different materials / R. Danzer, W. Harrer, P. Supancic // Journal of European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27. – P. 1481–1485.
151. Міцність і довговічність матеріалів для елементів паливних комірок / О.П. Остап, Б.Д. Василів, А.Д. Івасишин, В.Я. Подгурська // Фундаментальні проблеми водневої енергетики, монографія під ред. В.В. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна, 2010, Київ, с. 447-467.
152. Properties of 10Sc1CeSZ-3.5YSZ (33-, 40-, 50-wt.%) Composite Ceramics for SOFC Application / Y. Brodnikovskiy, N. McDonald, I. Polishko [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 6, № 26. – P. 26–35.
153. Microstructural changes in NiO–ScSZ composite following reduction processes in pure and diluted hydrogen / M. Andrzejczuk, O. Vasylyev, I. Brodnikovskiy [et al.] // Material Characterization. – 2014. – Vol. 87. – P. 159–165.
154. Структура і міцність порошкових матеріалів / Під ред. С. О. Фірстова, М. Шлесара. – К.: Наукова думка, 1993. – 174 с.
155. Ryshkewitch, E. Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia // Journal of the American Ceramic Society, 1953. vol. –36. – P. 65–68.
156. Vasilev A. D. Toughening by pores / A. D. Vasilev, S. A. Firstov // Advanced Multi Layered Fibre-Reinforced Composites. – London: Kluwer Academic Publishers, 1998. – p. 371–384.
157. Sotnik A., Vasylyev O., Firstov S. / Fracture Behavior and Design of Materials & Structures, EMAS, London, 1990. – P. 439-444.
158. Firstov S., Podrezov Yu / Powder Metallurgy Progress, 2001, 1. – P. 5-18.
159. Zheng M, Zheng X, Luo Z. Fracture strength of brittle porous materials / International Journal of Fracture, 1992, 58. – P. 51-55.
160. Li L. A general relationship between porosity and uniaxial strength of engineering materials / Li L., M. Aubertin // Canadian Journal of Civil Engineering, 2003. – Vol. 30, № 4. – P. 644–658.

161. Boitsov O.F. Effect of the structure of the pore space on the mechanical properties of highly porous materials produced with pore-forming agents / O.F. Boitsov, L.I. Chernyshev, S.M. Solonin // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2006. – Vol. 45 (9-10). – P. 409–414.

162. Скороход В.В. Про електропровідність дисперсних сумішей непровідників з провідниками / В.В. Скороход // Інж.-фіз. журн., 1959. – Т. 2, № 8. – С. 51–58.

163. Fabrication and characterization of ZrO_2/Ni composites / Zygmuntowicz J., Falkowski P., Miazga A. [et al.] // J Aust Ceram Soc, 2018. – Vol. 54. – P. 655–662.

164. Electrochemical Performance of $\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$ -GDC Cermet Anodes for SOFCs / J. Ayawanna, D. Wattanasiriwech, S. Wattanasiriwech [et al.] // Energy Procedia, 2013. – Vol. 34. – P. 439–448.

165. Anode-supported SOFC with $1\text{Ce}10\text{ScZr}$ modified cathode/electrolyte interface / Z. Wang, M.J. Cheng, Y. Dong [et al.] // Journal of Power Sources, 2006. – Vol. 156. – P. 306–310.

166. Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte / Y.L. Leng, S.H. Chan, K.A. Khor [et al.] // Int. J. Hydrogen Energy, 2004. – Vol. 29. – P. 1025–1033.

167. Gadolinia-Doped Ceria and Ytria-Stabilized Zirconia Interfaces Regarding Their Application for SOFC Technology / A. Tsoga, A. Gupta, A. Naoumidia [et al.] // Acta Mater., 2000. – Vol. 48. – P. 4709–4714.

168. Mitsuyasu H. Analysis of solid state reaction at the interface of yttria-doped ceria/yttria-stabilized zirconia / H. Mitsuyasu, Y. Nonaka, K. Eguchi // Solid State Ionics, 1998. – Vol. 113–115. – P. 279–284.

169. Дифузійні процеси між бар'єрним катодним шаром і електролітом твердооксидної паливної комірки / Л.М. Ушкалов, Є.М. Бродніковський [та ін.] // Фізико-хімічна механіка матеріалів, 2015. – Т. 51, № 4. – С. 107–113.

170. Politova T.I. Investigation of scandia–yttria–zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells influence of yttria content in system

$(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(11-x)}(ZrO_2)_{89}$ / T.I. Politova, J.T.S. Irvine // Solid State Ionics, 2004. – Vol. 168. – P. 153–165.

171. Rapid phase transformation of zirconia in the Ni-ScSZ cermet anode under reducing condition / H. Kishimoto, N. Sakai, T. Horita [et al.] // Solid State Ionics, 2008. – Vol. 179. – P. 2037–2041.

172. Omar S. Ionic conductivity ageing behaviour of 10 mol.% Sc_2O_3 –1 mol.% CeO_2 – ZrO_2 ceramics / S. Omar, N. Bonanos // J Mater Sci, 2010. – Vol. 45. – P. 6406–6410.

173. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system Part II: Scandia-stabilised zirconia / C. Haeringa, A. Roosen, H. Schichl [et al.] // Solid State Ionics, 2005. – Vol. 176. – P. 261–268.

174. The investigation of 10Sc1CeSZ structure transformation and ionic conductivity / I. Brodnikovska, N. Korsunska, L. Khomenkova [et al.] // Materials Today: Proc., 2022. – Vol. 50. – P. 487–491.

175. Вплив вібро-обробки порошків на спікаємість та механічні властивості кераміки на основі ZrO_2 / В.А. Дубок, М.І. Кабанова, Н.О. Орловська [та ін.] // Порошкова металургія, 1990. – № 4. – С. 31–36.

176. Фазові і хімічні зміни при спіканні частково стабілізованого діоксиду цирконію / М.І. Кабанова, В.А. Дубок // Порошкова металургія, 1992. – № 5. – С. 85.

177. Tape casting of high dielectric ceramic composite substrates for microelectronics application / A.I.Y. Tok, F.Y.C. Boey, K.A. Khor // Journal of Materials Processing Technology, 1999. – P. 508–512.

178. Ceramic tape casting: a review of current methods and trends with emphasis on rheological behaviour and flow analysis / M. Jabbari, R. Bulatova, A.I.Y. Tok [et al.] // Materials Science and Engineering: B, 2016. – Vol. 212. – P. 39–61.

179. Albano M.P. Influence of the slip composition on the properties of tape-cast alumina substrates / M.P. Albano, L.B. Garrido // Ceram. Int., 2005. – Vol. 31. – P. 57–66.

180. Characteristics of tape casting slurries containing forsterite, pvb and organic solvent / A.C. Young, L. Jane-Chyi, Y. Tsung-Shou [et al.] // Mater. Chem. Phys., 1993. – Vol. 34. – P. 147–153.

181. Characteristics of cerium–gadolinium oxide (CGO) suspensions as a function of dispersant and powder properties / J.W. Phair, N. Lönnroth, M. Lundberg [et al.] // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 2009. – Vol. 341. – P. 103–109.

182. Mistler R.E. Tape Casting: Theory and Practice / R.E. Mistler, E.R. Twiname // The American Ceramic Society, 2000. – 298 p.

183. Rheology of Dispersions – Principles and Application / T.F. Tadros // Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2010. – 218 p.