



# Вплив складу композиційного електроліту на основі діоксиду цирконію на формування його структури та міцності

Виконав: студент IV курсу, групи ФК-11  
Шевченко Сергій Миколайович

Науковий керівник: професор, доктор технічних наук, академік НАН України  
Скороход Валерій Володимирович

# УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

- ▶ **ПК** – паливна комірка
- ▶ **КПК** – керамічна паливна комірка
- ▶ **10Sc1CeSZ** –  $\text{ZrO}_2 + 10$  мольних %  $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 1$  мольний %  $\text{CeO}_2$
- ▶ **8YSZ** –  $\text{ZrO}_2 + 8$  мольних %  $\text{Y}_2\text{O}_3$

## Мета роботи

Метою даної бакалаврської роботи є дослідження впливу складу композиційного матеріалу на основі оксиду цирконію для застосування в якості електроліту керамічних паливних комірок на такі властивості, як міцність, пористість та структура.

## Актуальність теми

Паливні комірки є найкращою альтернативою сучасним пристроям для вироблення електроенергії. Вони мають високий ККД, екологічно чисті, майже безшумні, невибагливі до палива. Проте, з аналізу відповідної літератури видно, що існує велика кількість завдань щодо застосування та пошуку матеріалів для покращення виготовлення та роботи КПК. Постають завдання підвищення іонної провідності, міцності, щільності та ефективності, зниження температури їх роботи. Зокрема важливим є розробка електроліту на основі таких матеріалів.

# Паливна комірка (ПК) це:

Пристрій, який прямо (в одну стадію) перетворює хімічну енергію палива в електричну і теплову з найвищою ефективністю внаслідок електрохімічної реакції, використовуючи катод, анод, електроліт.

## Перетворення енергії органічного палива в електрику і тепло

▶ Традиційний спосіб (~30 %):

паливо → спалювання → кип'ятіння води → рух магніту над металевим дротом → електрика

▶ Паливні комірки (~85 → >100 %):

паливо → окиснення → електрика

# ПРИНЦИПОВА СХЕМА КЕРАМІЧНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ

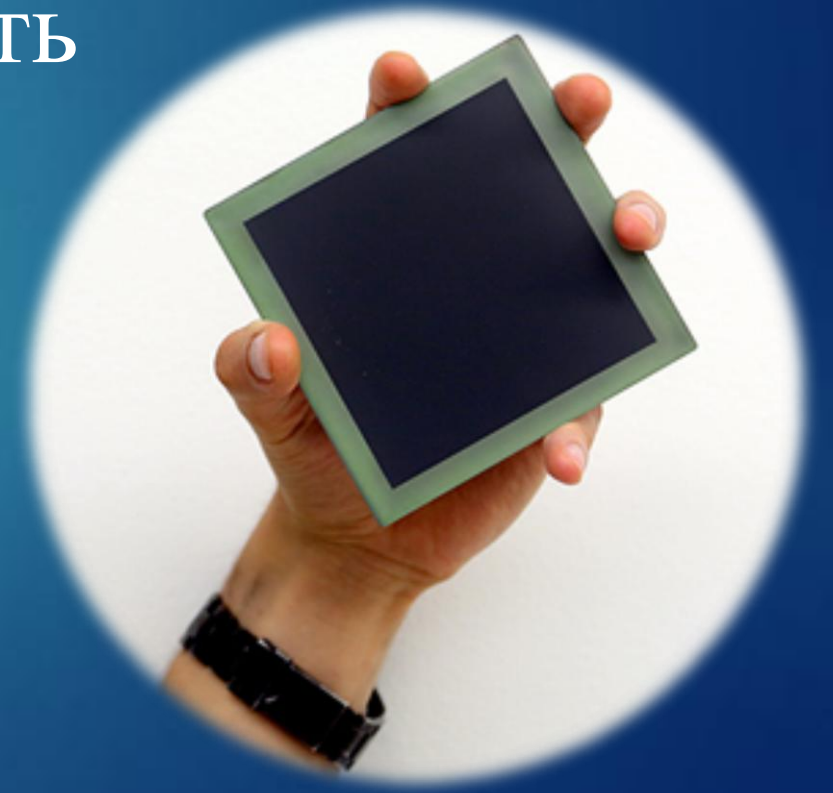


Реакція на аноді при використанні  $H_2$  та  $CO$  в якості палива:



# Вимоги до матеріалу електроліту

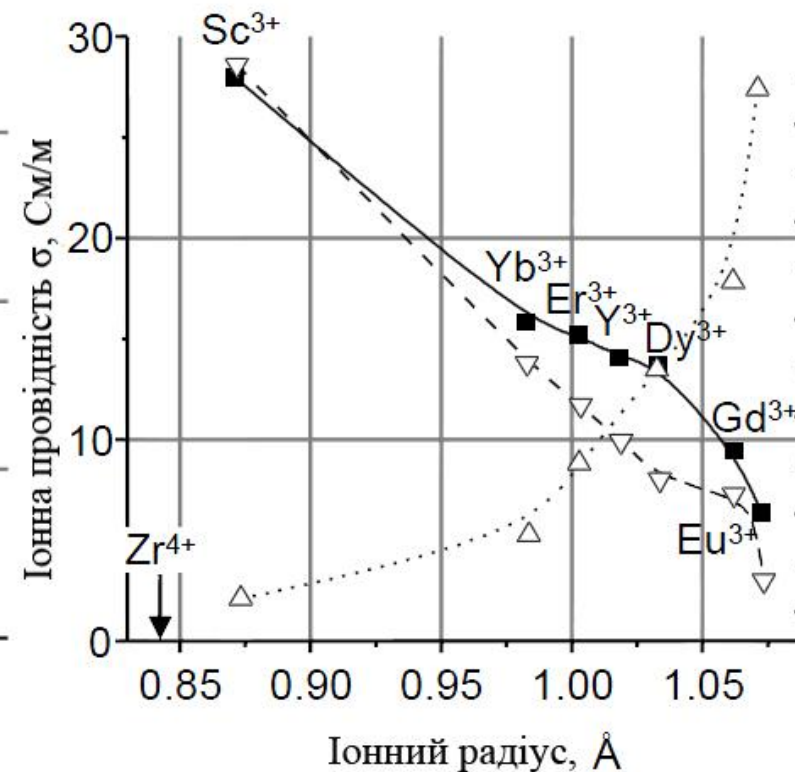
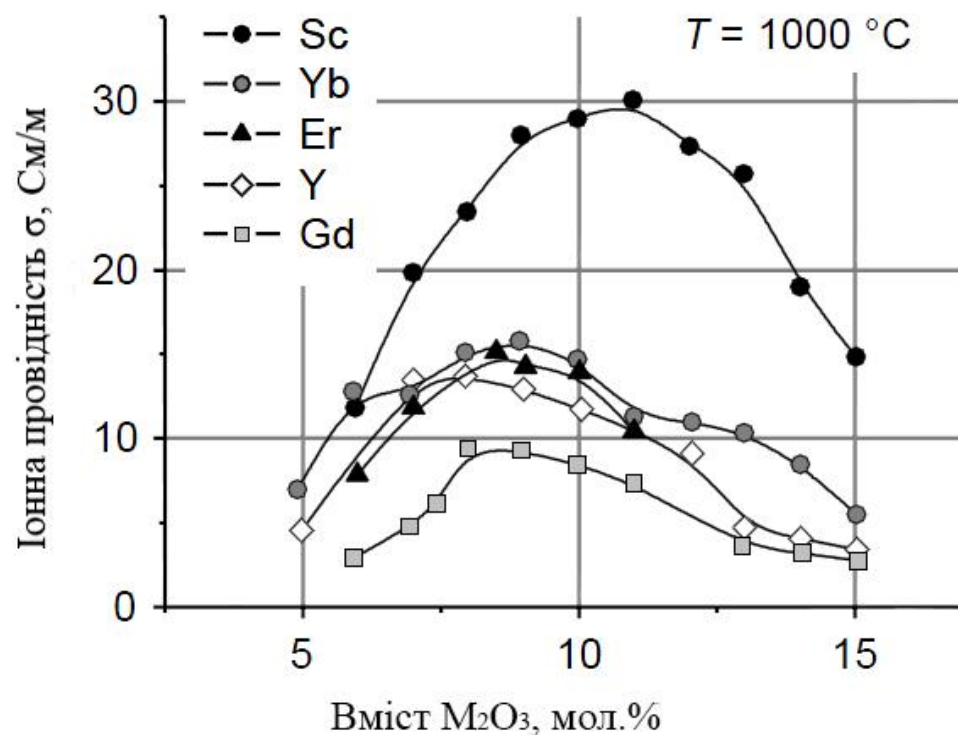
- ▶ Висока іонна провідність
- ▶ Низька електронна провідність
- ▶ Хімічна стабільність
- ▶ Механічна міцність
- ▶ Газонепроникність
- ▶ Низька вартість





# Вибір матеріалів електроліту

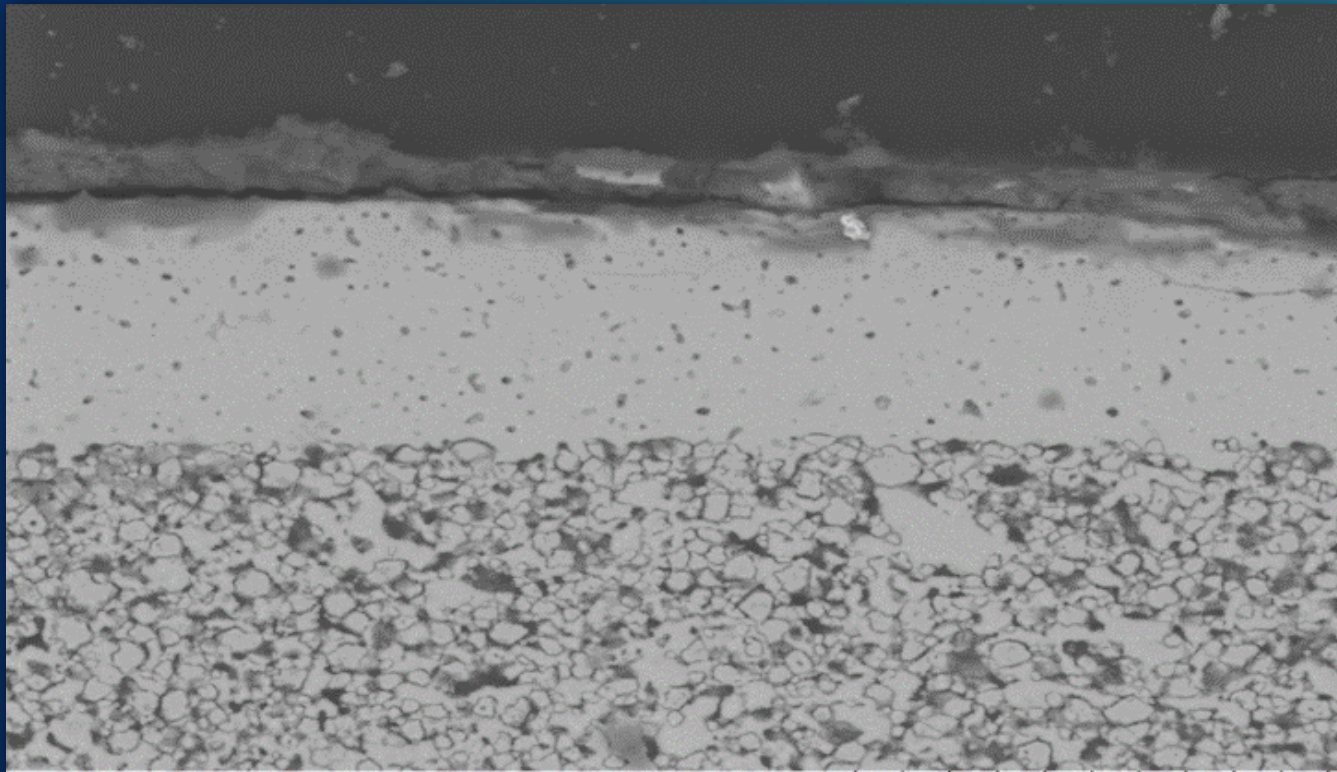
## Вплив легування на іонну провідність $ZrO_2$



а – залежність іонної провідності від кількості легуючої домішки

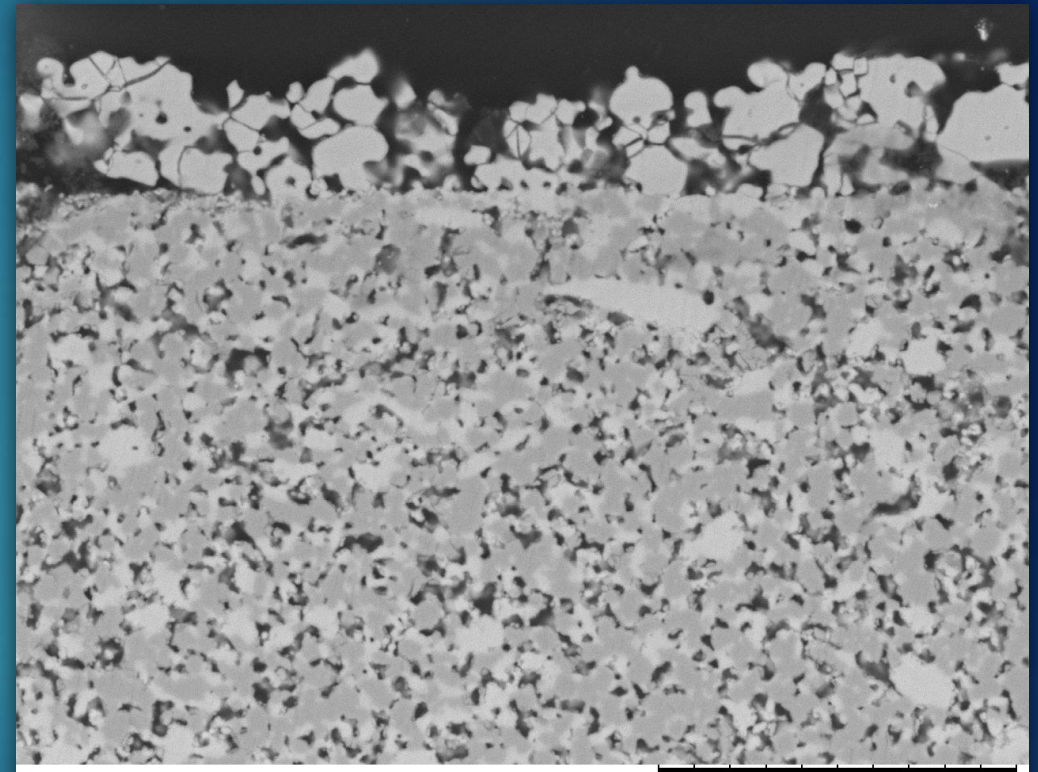
б – залежності іонної провідності від іонного радіусу

# Структура КПК з електролітами на основі різних порошків



TM3030Plus 2015/04/29 11:08 NL D8.9 x2.0k 30 μm

Структура КПК з електролітом,  
виготовленим на основі порошку  
8YSZ



TM3030Plus 2015/04/29 12:15 HL D8.0 x2.0k 30 μm

Структура КПК з електролітом,  
виготовленим на основі порошку  
10Sc1CeSZ



Порошок	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Розмір первинних частинок, мкм	Розмір агломератів, мкм
10Sc1CeSZ	48	0.005-0.015	2,4
8YSZ	16	0.6	60

Порошок	10Sc1CeSZ	8YSZ
---------	-----------	------

Виробник	ВГМК (Україна)	компанія Tosoh (Японія)
----------	----------------	-------------------------

Хімічний склад	Елемент	Вміст, ваг. %	Елемент	Вміст, ваг. .%
	ZrO <sub>2</sub>	87.476	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 99.7
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.02		
	CeO <sub>2</sub>	1.37		
	SiO <sub>2</sub>	0.05	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.30
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.025	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.10
	TiO <sub>2</sub>	0.01		
	CaO	0.01		
	MgO	0.02	SiO <sub>2</sub>	< 0.02
	Na <sub>2</sub> O	0.008		
	K <sub>2</sub> O	0.001		
			Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0.01

# Фізичні характеристики та

Хімічний склад та  
походження вихідних  
матеріалів,  
використаних під час  
виготовлення  
електроліту керамічної  
паливної комірки

# Щільність та пористість композитів 10Sc1CeSZ-8YSZ

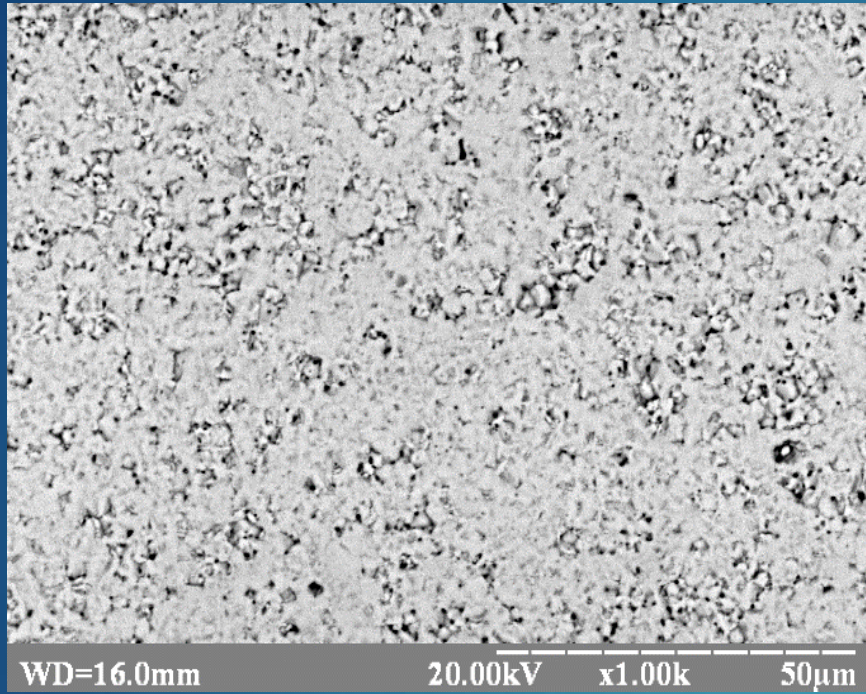
Температура спікання T, °C	Вміст 8YSZ, %	Уявна щільність $\rho(y)$ , г/см <sup>3</sup>	Щільність компактного матеріалу $\rho(\text{теор})$ , г/см <sup>3</sup>	Загальна пористість П, %	Закрита пористість П(з), %	Відкрита пористість П(0), %
1400	0	4,030	6,225	35,3	3,3	32,0
	33	5,144	6,250	17,7	9,1	8,6
	40	5,271	6,255	15,7	9,3	6,5
	50	5,391	6,263	13,9	12,4	1,6

# Щільність та пористість КОМПОЗИТІВ 10Sc1CeSZ-8YSZ

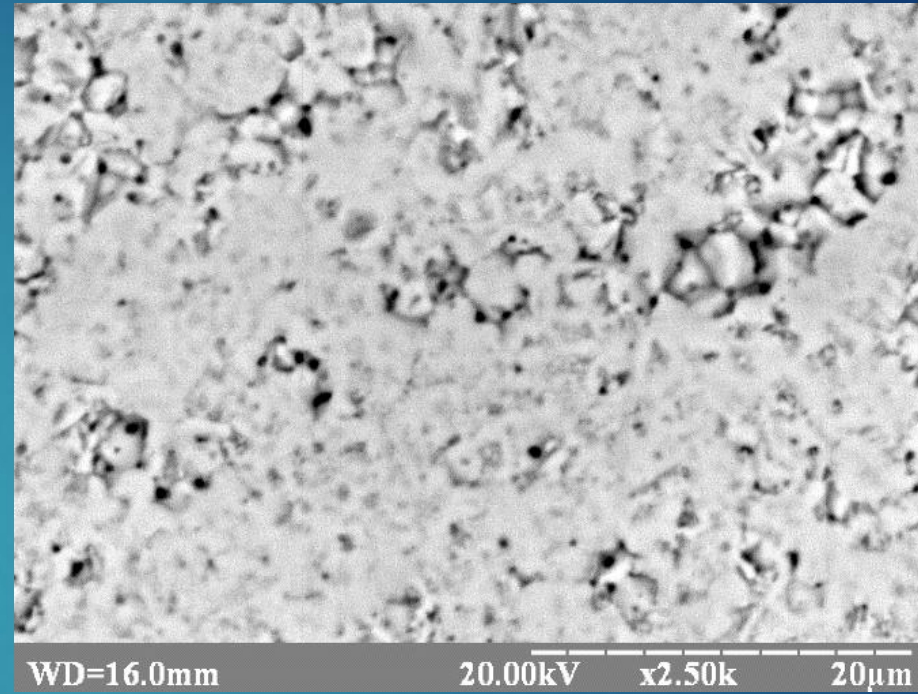
Температура спікання $T, ^\circ\text{C}$	Вміст 8YSZ, %	Уявна щільність $\rho(y)$ , г/см <sup>3</sup>	Щільність компактного матеріалу $\rho(\text{теор})$ , г/см <sup>3</sup>	Загальна пористість П, %	Закрита пористість П(з), %	Відкрита пористість П(0), %
1450	0	4,200	6,225	32,5	4,2	28,3
	33	5,241	6,250	16,1	10,9	5,3
	40	5,480	6,255	12,4	10,6	1,8
	50	5,515	6,263	11,9	11,8	0,1
До спікання	0	2,034	6,225	67,0	-	-
	33	2,196	6,250	64,9		
	40	2,218	6,255	64,5		
	50	2,274	6,263	63,7		

# Мікроструктура композиту 10Sc1CeSZ-8YSZ

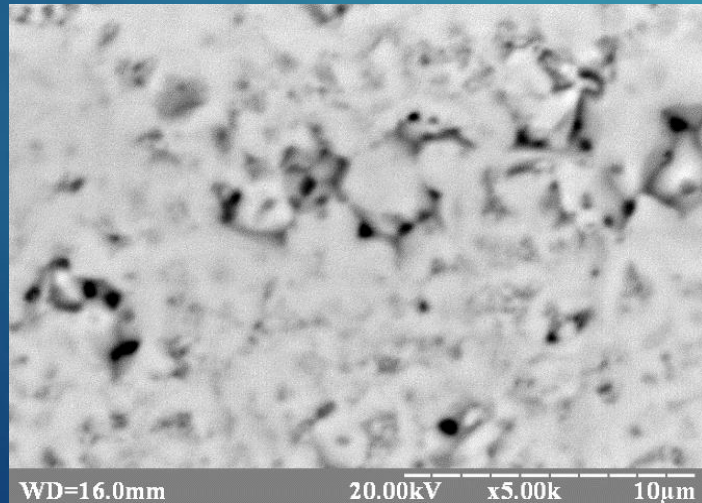
збільшення  
в 1000 разів



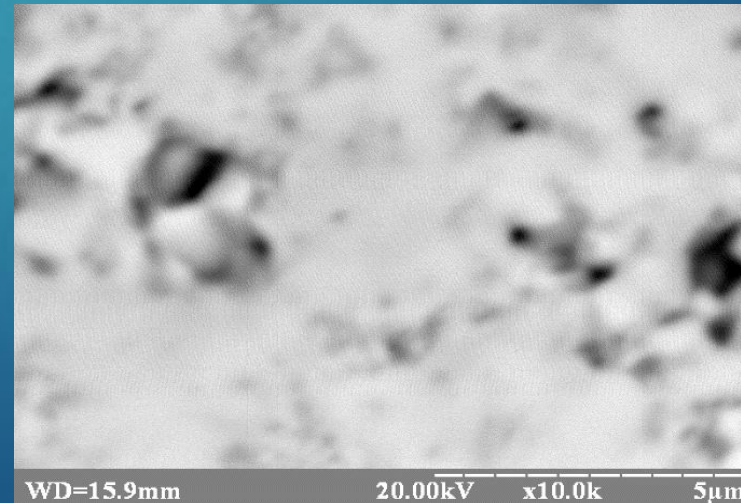
збільшення  
в 2500 разів



збільшення в  
5000 разів



збільшення в  
10000 разів

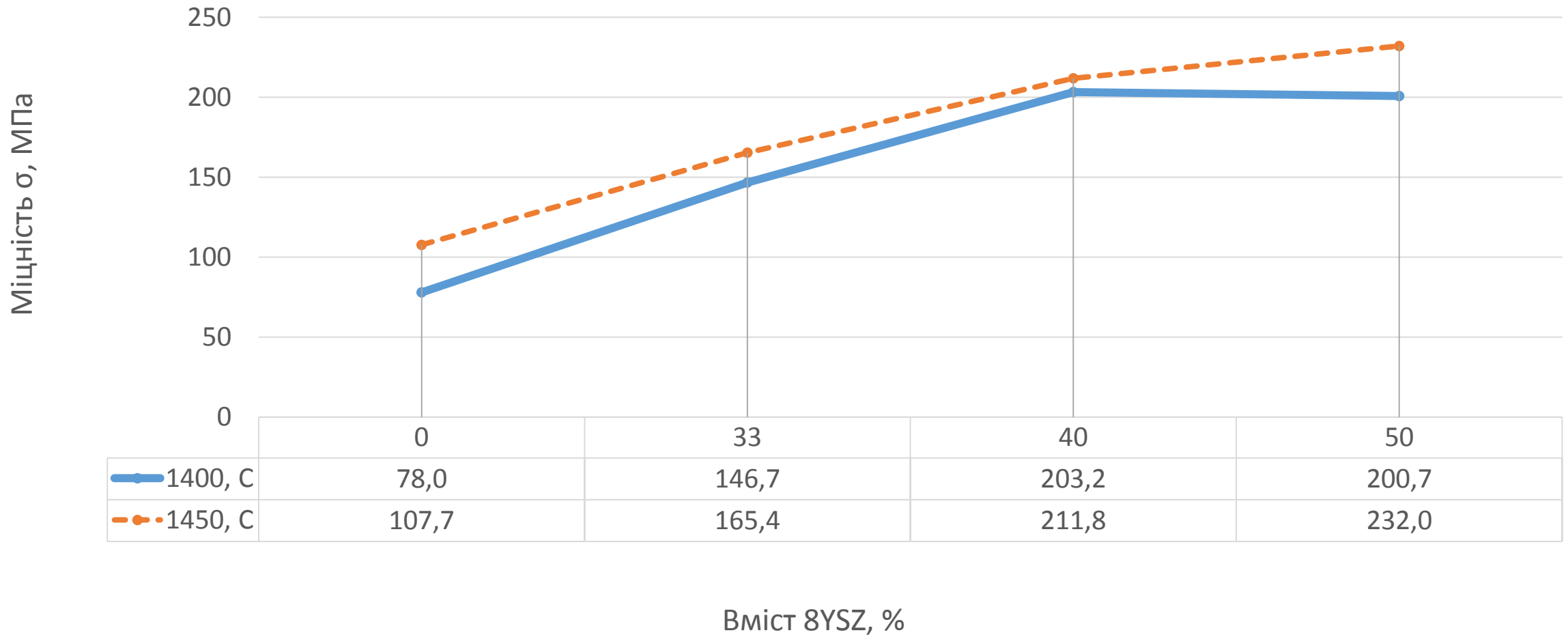


# Міцність композитів залежно від їх складу та температури спікання

Температура спікання $T, ^\circ\text{C}$	1400				1450			
	0	33	40	50	0	33	40	50
Вміст 8YSZ, %	0	33	40	50	0	33	40	50
Міцність $\sigma, \text{МПа}$	78,0	146,7	203,2	200,7	107,7	165,4	211,8	232,0



# Залежність міцності композиту 10Sc1CeSZ-8YSZ від вмісту легуючої добавки



# Висновки

В ході виконання даної роботи:

- ▶ Розраховано значення пористості композитів. Встановлено, що вони відповідають вище описаним вимогам, які ставляться до матеріалу при виготовленні електроліту керамічної паливної комірки. Відкрита пористість після спікання при температурі 1400 °C композитів з вмістом 8YSZ 0; 33; 40; 50 масових % становить 32; 8,6; 6,5; 1,6 % відповідно та при температурі 1450 °C – 28,3; 5,3; 1,8; 0,1 % відповідно. Вирішено проблему газонепроникності електроліту паливної комірки. Значення відкритої пористості композитів 10Sc1CeSZ-8YSZ, на відміну від 10Sc1CeSZ без додавання 8YSZ не перевищує допустимі значення – 15%.
- ▶ Досліджено структуру композитів 10Sc1CeSZ-8YSZ за допомогою скануючої електронної мікроскопії та встановлено, що даний композит має пористість переважно закритого типу, відсутня мережа каналів та пор, відкриті пори дрібні та не глибокі.
- ▶ Зразки випробувано на двовісний згин та встановлено значення міцності композитів. Міцність після спікання при температурі 1400 °C композитів з вмістом 8YSZ 0; 33; 40; 50 масових % становить 78; 146,7; 203,2; 200,7 МПа відповідно та при температурі 1450 °C – 107,7; 165,4; 211,8; 232 МПа відповідно. Вирішено проблему міцності електроліту паливної комірки, міцність композитів 10Sc1CeSZ-8YSZ значно перевищує значення міцності композиту 10Sc1CeSZ та перевищує мінімально допустимі значення – 100 МПа.

Дана робота була виконана в рамках проекту «Deployment of Socially Beneficial Nano- and Material Technologies in European Partnership Countries» NANOMAT-ERC 608906 в рамках європейської програми FP7.

