

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (ТОТЭ).

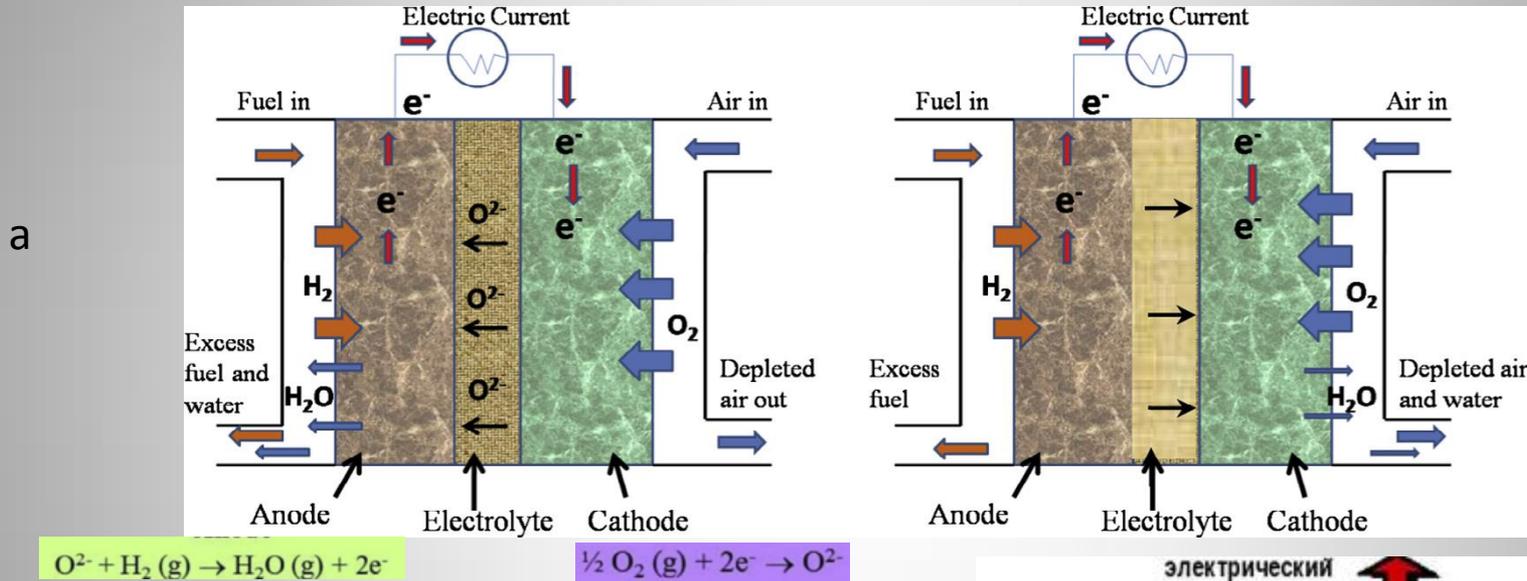
Е.Е.Ломонова¹, А.В.Кулебякин¹, Н.Ю.Табачкова^{1,2}

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991,
Москва, ул. Вавилова, 38*

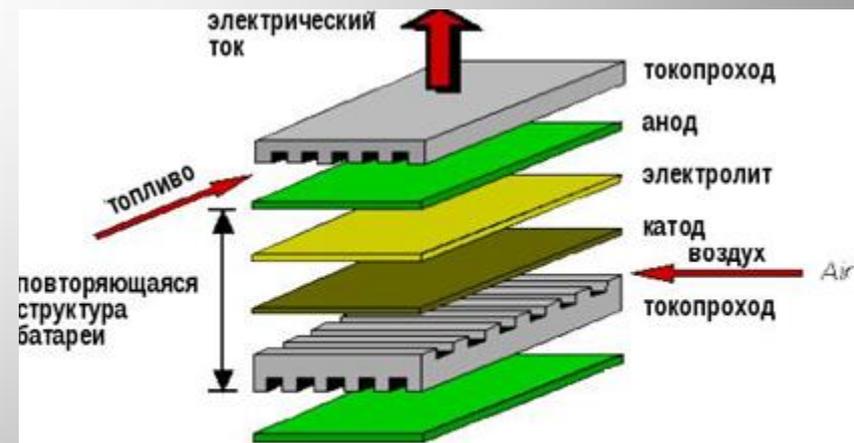
²*Национальный исследовательский технологический
университет «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский
проспект, 4*

Принципиальная схема твердооксидного топливного элемента [4]

Топливные элементы (ТОТЭ) - это электрохимические устройства, которые напрямую преобразуют энергию химической реакции в электрическую энергию.



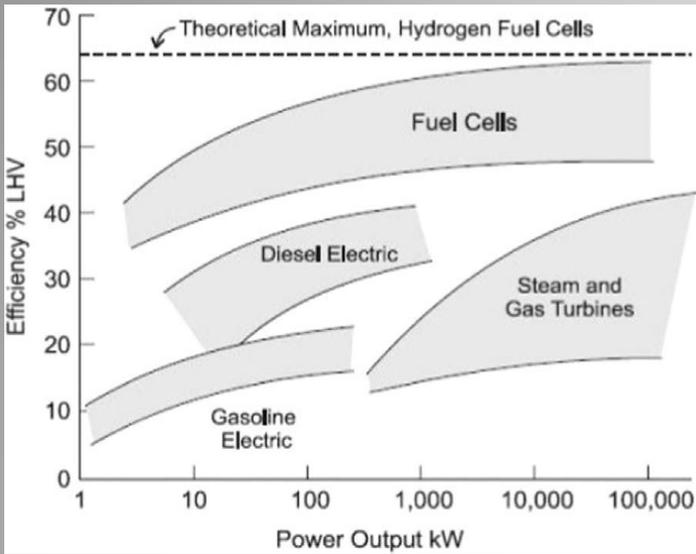
- а- кислород ионная проводимость электролита;
- б- протонная проводимость электролита



СПИСОК ОБЗОРОВ ПО МАТЕРИАЛАМ ТОТЭ (1970-2020)

1. T. H. Etsell and S. N. Flengas THE ELECTRICAL PROPERTIES OF SOLID OXIDE ELECTROLYTES Chemical Reviews, **1970**, Vol. 70, No. 3, 339-376
2. K. Kendal History High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century. **(2016)**
3. Design Miguel Morales and Merce Segarra ` Materials Issues for Solid Oxide Fuel Cells in the Handbook of Clean Energy Systems in **2015** by John Wiley & Sons Ltd. DOI: 10.1002/9781118991978.hces190
4. Neelima Mahato, Amitava Banerjee, Alka Gupta, Shobit Omar, Kantesh Balani Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. Progress in Materials Science 72 (**2015**) 141–337
5. M. LO FARO and A. S. ARIC Ò , Ceramic membranes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (SOFCs): state of the art and perspectives. CNR-ITAE Institute, Italy. Woodhead Publishing Limited, **2014**
6. Y. Chen¹, N. Orlovskaya, M. Klimov, X. Huang, D. Cullen, T. Graule, J. Kuebler Layered YSZ/SCSZ/YSZ Electrolytes for Intermediate Temperature SOFC Part I: Design and Manufacturing. FUEL CELLS 00, **0000**, No. 0, 1–10, **2012** WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
7. Xin Guo Viewpoint Paper Can we achieve significantly higher ionic conductivity in nanostructured zirconia? Scripta Materialia 65 (**2011**) 96–101
8. O. Yamamoto Low temperature electrolytes and catalysts. Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications. **2010** John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-97400-1. Edited by Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm and Harumi Yokokawa pp.1-13
9. K. Ukai, M. Yokoyama, J. Shimano, Y Mizutani and O. Yamamoto AN OVERVIEW OF SCANDIA STABILIZED ZIRCONIA ELECTROLYTE DEVELOPMENT FOR SOFC APPLICATION. Ceramic Materials and Components for Energy and Environmental Applications Edited by Dongliang Jiang, Yuping Zeng, Mrityunjay Singh and Juergen Heinrich Copyright 2010 The American Ceramic Society
10. Anna Lashtabeg and Stephen J. Skinner Solid oxide fuel cells—a challenge for materials chemists? J. Mater. Chem., **2006**, 16, 3161–3170
11. S. Basu, P. S. Devi and H. S. Maiti, Nb-doped La₂Mo₂O₉: a new material with high ionic conductivity J. Electrochem. Soc., **2005**, 152, A2143.
12. K. Kendal Progress in solid oxide fuel cell materials. International Materials Reviews **2005** VOL 50 NO 5 257-264
13. V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson Review Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review Solid State Ionics 174 (**2004**) 135– 149
14. Tatsumi Ishihara, Nigel M. Sammes and Osamu Yamamoto Chapter 4: Electrolytes. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, **2003**г.
15. Osamu Yamamoto Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects Electrochimica Acta 45 (**2000**) 2423–2435
16. N.Q. Minh, T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, Amsterdam, **1995**.
17. Saddam Hussai, · Li Yangping Review of solid oxide fuel cell materials: cathode, anode, and electrolyte Energy Transitions (**2020**) 4:113–126
18. Fergus, J.W.: Electrolytes for solid oxide fuel cells. J. Power Sources 162, 30–40 (**2006**).
19. Abdalla M. Abdalla, Shahzad Hossaina, Atia T. Azad, Pg Mohammad I. Petra, Feroz Begum, Sten G. Eriksson, Abul K. Azad Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (**2018**) 353–368

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ [19]

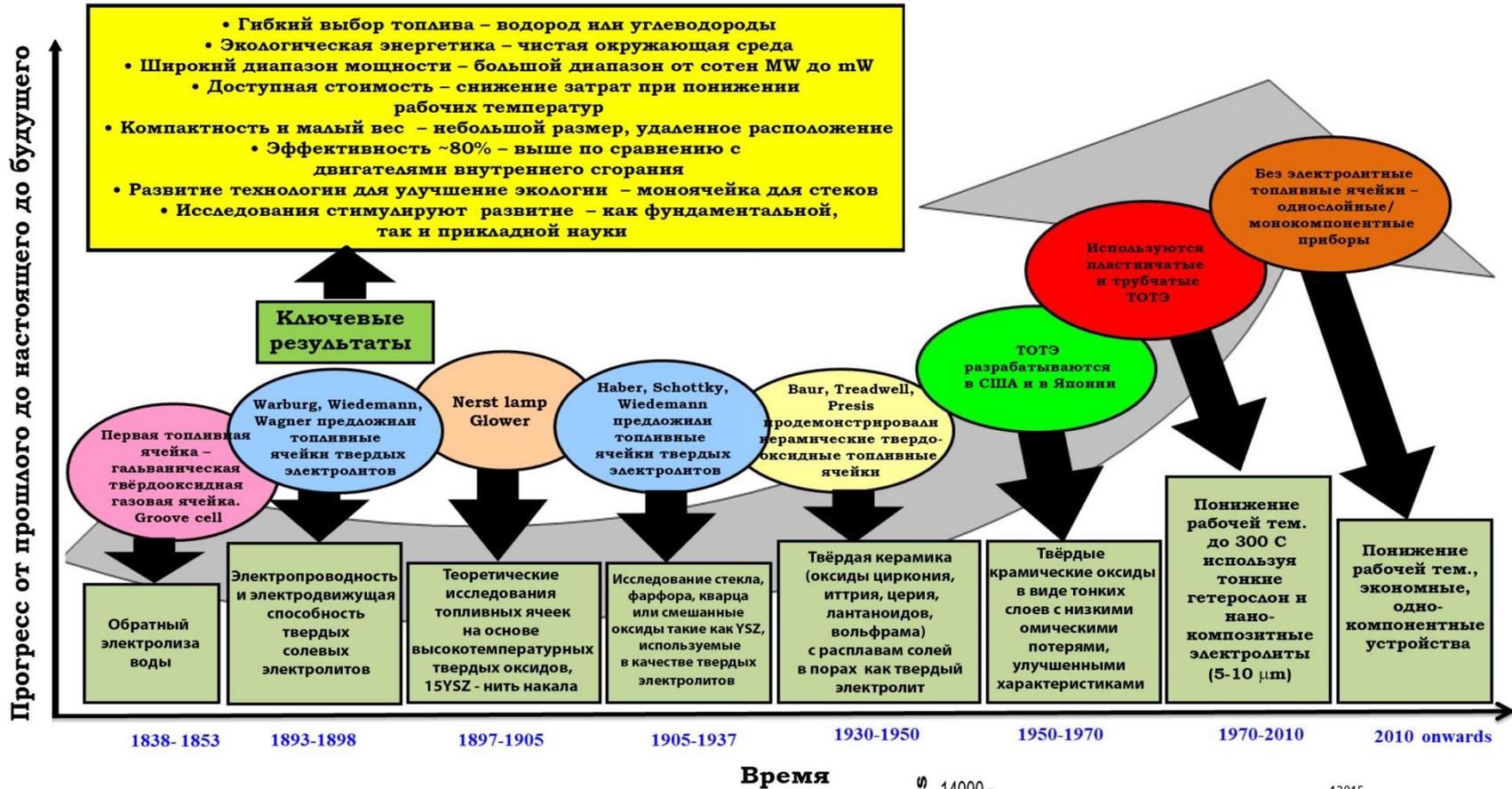


Энергетическая эффективность топливных элементов и других технологий производства энергии.

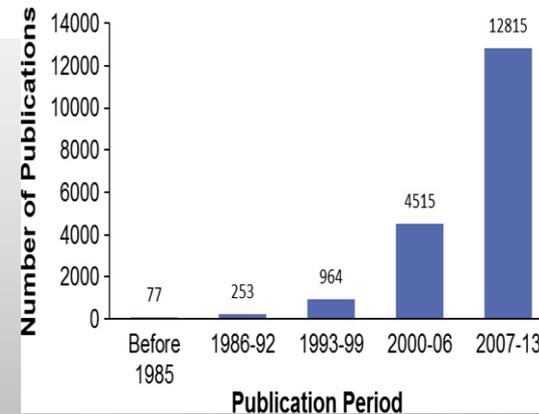
Преимущество ТОТЭ по сравнению с другими типами топливных элементов.

	Operating temperature	Type of fuel cell	Electrolyte	Power generation efficiency
1000°C	About 700°C~1000°C	Solid oxide type (SOFC)	Stabilized zirconia (Ceramic)	45~65%
500°C	About 650°C	Molten carbonate type (MCFC)	Molten carbonate	45~50%
100°C	About 200°C	Phosphoric-acid type (PAFC)	Phosphoric -acid	35~42%
	Room temperature to about 90°C	Polymer electrolyte type (PEFC)	Icon exchange membrane	35~40%

Историческая справка[4]



Краткая история развития топливных элементов (с 1838 г.) и публикации по различным аспектам ТОТЭ до 2013 года



Историческая справка[19]

УЧЕНЫЕ, организации	годы	События
W. Nicolas and A Carlisle	1800	Описан электролиз воды.
Sir W. Grove	1838	Создана первая газовая батарея
L. Monde and C. Langer	1889	Проведены эксперименты на топливных элементах H ₂ .
F. W. Ostwald	1893	Описаны теоретические характеристики топливных элементов.
W. Jacquse	1896	Разработан первый топливный элемент
E. Buar and H. Preis	1921	Проведены эксперименты с высокотемпературными твердооксидными электродами.
F. T. Bacon	1939	Исследовали щелочные топливные элементы
DuPont, Parkersburg, West Virginia	1950	В мембранах использовался тефлон
T. Grubb	1955	Разработаны сульфатные топливные ячейки PEMFC
G. H. J. Brores and J. A. Ketelar	1958	Создан топливный элемент с расплавленным карбонатом
Central Technical Institute	1959	Исследованы ТОТЭ
IFC, Windsor Connecticut	1960	Разработал силовую установку на топливных элементах для космического корабля «Аполлон»
G. V. Elmore and H. A. Tanner	1961	Топливный элемент на основе фосфорной кислоты
IFC, Windsor Connecticut	1970	Нефтяной кризис и разработка более мощного щелочного топливного элемента для орбитального космического корабля НАСА
NASA jet propulsion	1990	Первый топливный элемент с прямым метанолом
Bauch up power	2007	Топливный элемент будет продаваться как источник энергии для ВСУ и стационарного оборудования
Honda manufacturing	2008	Анонсировано первое серийное производство автомобилей на топливных элементах FCX
Portable fuel cell chargers	2009	Жилые микро-топливные элементы - ТЭЦ становятся коммерчески доступными в Японии
Feng Han et al., institute of energy research Germany	2010	Разработка наноструктурированных слоев электролита YSZ для применения в ТОТЭ
Masaru Tsuchiya et al., USA	2011	Масштабируемые наноструктурированные мембраны для твердооксидных топливных элементов
NIST centre for neutron research, USA	2012	Нанотехнологии для катализаторов топливных элементов (углеродные нанотрубки)
Advanced Industrial Science and Technology (AIST) in Japan	2013	Переносная система топливных элементов с наноструктурированными электродами
Tatsumi Ishihara, Japan	2016	Нanomатериалы для усовершенствованных электродов низкотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ)
Research Council of Norway, NTNU, SINTEF and the University of Oslo	2017	FOXSET -Функциональный оксид для технологий чистой энергии: топливные элементы, газоразделительные мембраны и электролизеры за счет внедрения наноматериалов

Цель современных разработок - сделать ТОТЭ конкурентоспособными на рынке.
Основная задача-снизить стоимость и повысить эффективность и срок службы.
Задача по разработке твердых электролитов - снизить рабочую температуру ТОТЭ до 600-700⁰С при сохранении высокой ионной проводимости твердых электролитов, что обеспечивает:

- ❖ уменьшение темпов деградации и большую стабильность рабочих характеристик;
- ❖ увеличение срока службы;
- ❖ большую гибкость для инженерно–конструкторских решений;
- ❖ более широкий выбор дешевых материалов для компонентов ТОТЭ;
- ❖ возможность создания компактных и низкочастотных энергоустановок

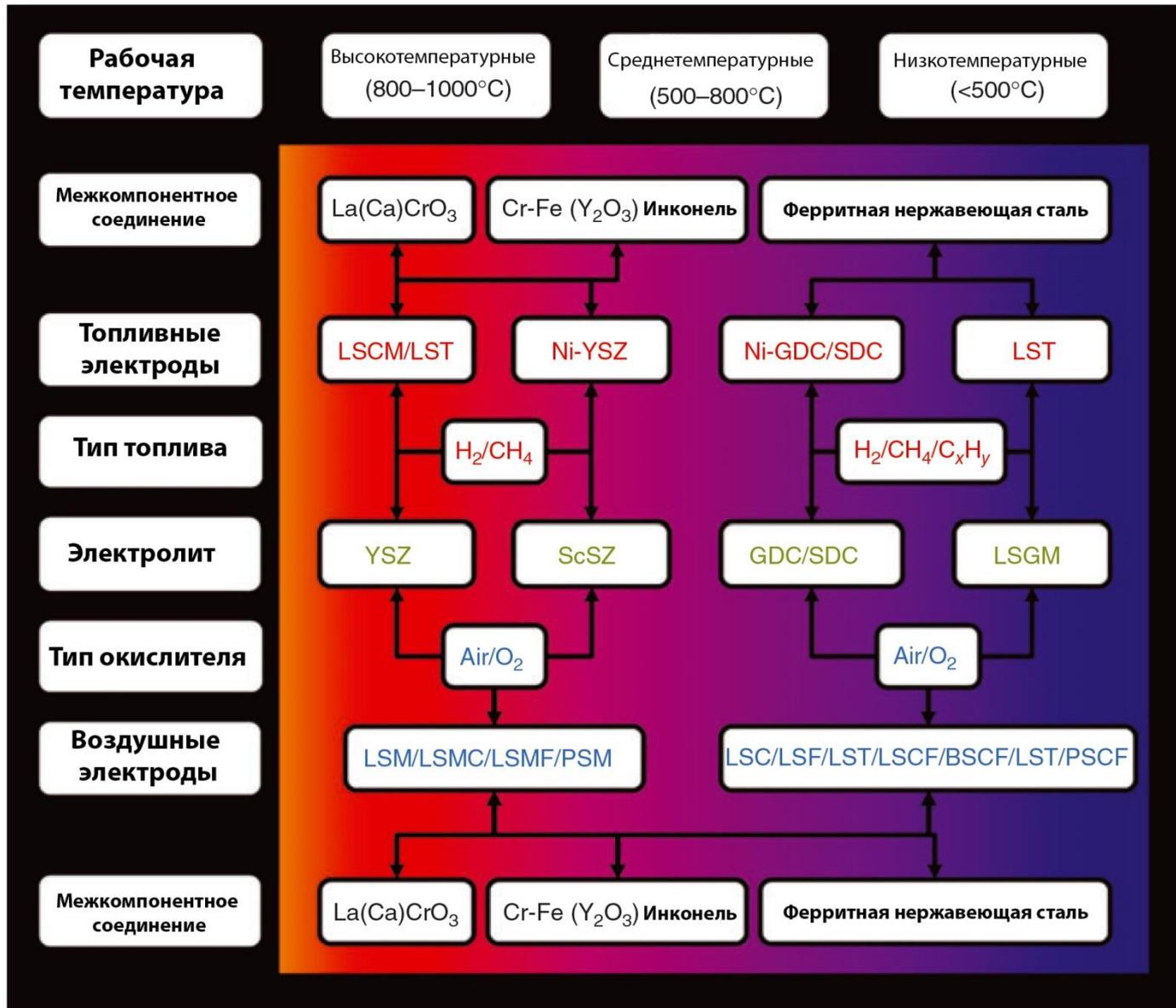
Основные требования к твердому электролиту для электролитических мембран :

- ❖ достаточно высокая кислородионная проводимость(0,01–0,1 См / см для электролита толщиной 1–100 мкм) ;
- ❖ низкая электронная проводимость (число электронного переноса(<10⁻³);
- ❖ термодинамическая и химическая стабильность в широком диапазоне температур (от комнатной температуры до 1000 °С) при парциальном давлении кислорода 1-10⁻²² атм;
- ❖ химическая инертность по отношению к электродным материалам;
- ❖ близость коэффициентов термического расширения с электродными материалами;
- ❖ надежные механические свойства;
- ❖ низкая летучесть компонентов.

Требование к ТОТЭ [3]

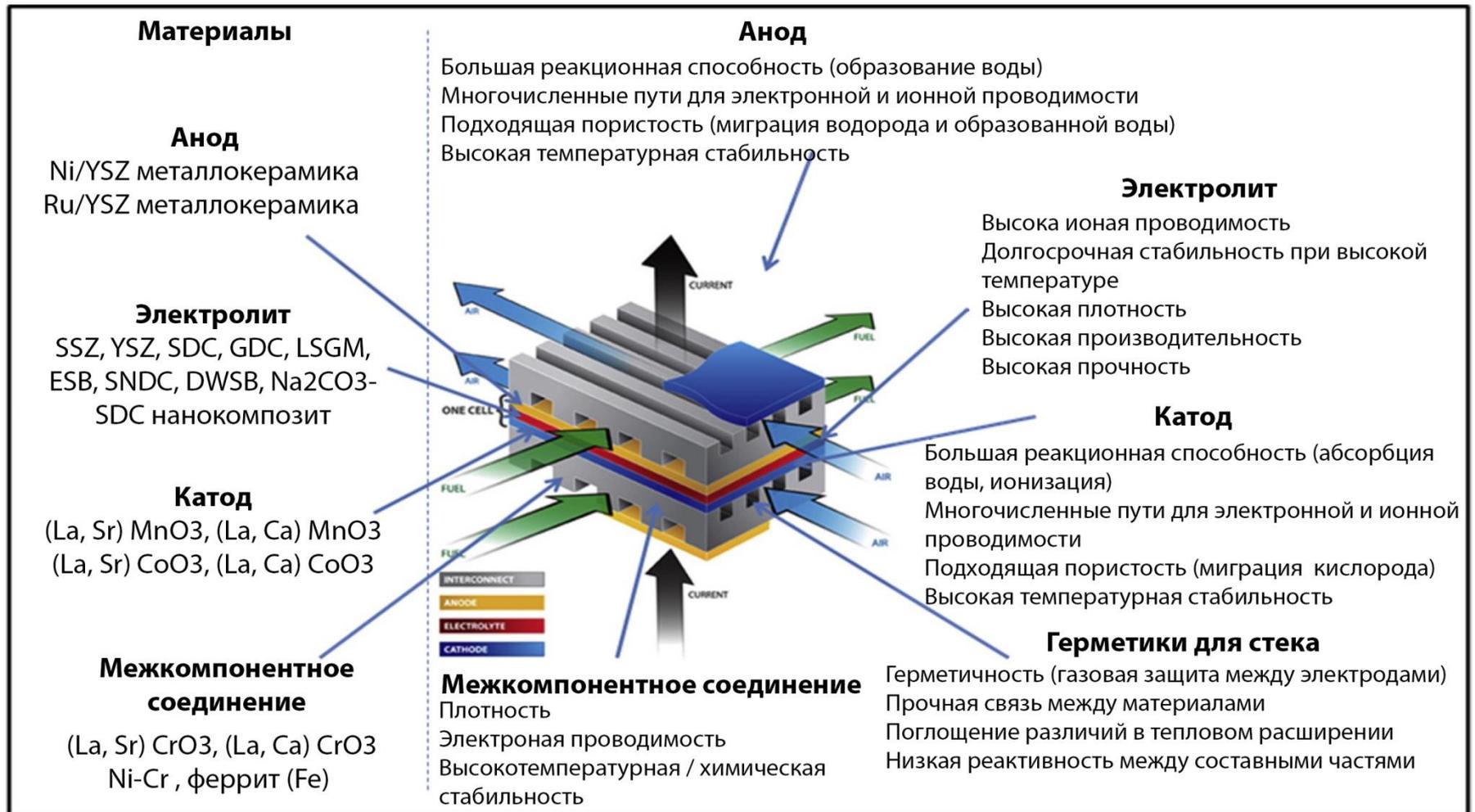


МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТОТЭ, работающих в разных температурных диапазонах [3].



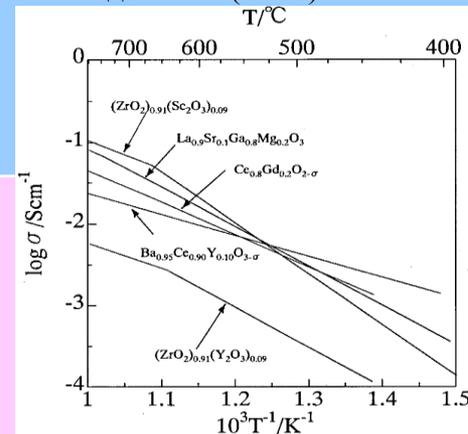
РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ТОТЭ

включает вопросы выбора материалов (анода, катода, электролита, герметика, межсоединений) и эксплуатационных характеристик [3]



ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ [1,3, 4, 13, 17, 19]

Классы электролитов	составы	Проводимость, См/см	KPT(x10-6/К)	Недостатки
Материалы на основе ZrO ₂ YSZ	Y _x Zr _{1-x} O _{2-x/2} 0.08<x<0.1 x=0,03	0.01-0.1(800°C) 0.1-0.2(1000°C) 0,05-0,056(1000°C) 0,018(800°C)	9.5-10.8(25-1000°C) 10,8(25-1000°C)	YSZ: наивысшая ионная проводимость 0,1 См / см при 1000 С(8YSZ) является минимальной ионной проводимостью необходимой в электролите при рабочих температурах
	ScSZ	Sc _x Zr _{1-x} O _{2-x/2} 0.08<x<0.12 x=0,09-0,11	0.05-0.2(800°C) 0.1-0.4(1000 °C) 0.28-0.34(1000°C)	
Материалы на основе CeO ₂ GDC	Ce _{0.75} Gd _{0.25} O _{1,875}	0.0101(600 °C)		Низкая механическая стабильность, смешанная ионная и электронная проводимости при низком парциальном давлении кислорода, стоимость и доступность гадолиния (GDC).
SDC	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1,9}	0.088(800 °C) 0.005(600 °C)		
	Ce _{0.83} Sm _{0.17} O _{1,915}	0.0057(600 °C)	8.6	
	Ce _{0.85} Sm _{0.15} O _{2-δ}	0.0407(700 °C)		
YDC	Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{1,9}	0.034(700 °C)		
LSGM	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ}	10,2(800 °C)	11.9(27-1200°C)	
	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ}	0.45-0.025 (300-800 °C)	12.4(27-1200°C)	
	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.83} Mg _{0.17} O ₂	0,17-0,18 (700-800 °C)		
LSGMC	8515 La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.76} Mg _{0.19} Co _{0.06} O ₃	0.30-0.39 (100-1000°C)	12.7(27-1200°C)	



Низкая фазовая стабильность, испаряемость Ga при низком парциальном давлении кислорода, механическая стабильность, а также несовместимость с электродными материалами, например оксидом никеля (NiO) который обычно используется в качестве анодного материала



Историческая справка

Керамический материал на основе диоксида циркония был первым оксидным твердым электролитом, свойства которого были открыты известным немецким физиком Нернстом и впервые применены им на практике в 1897 году.



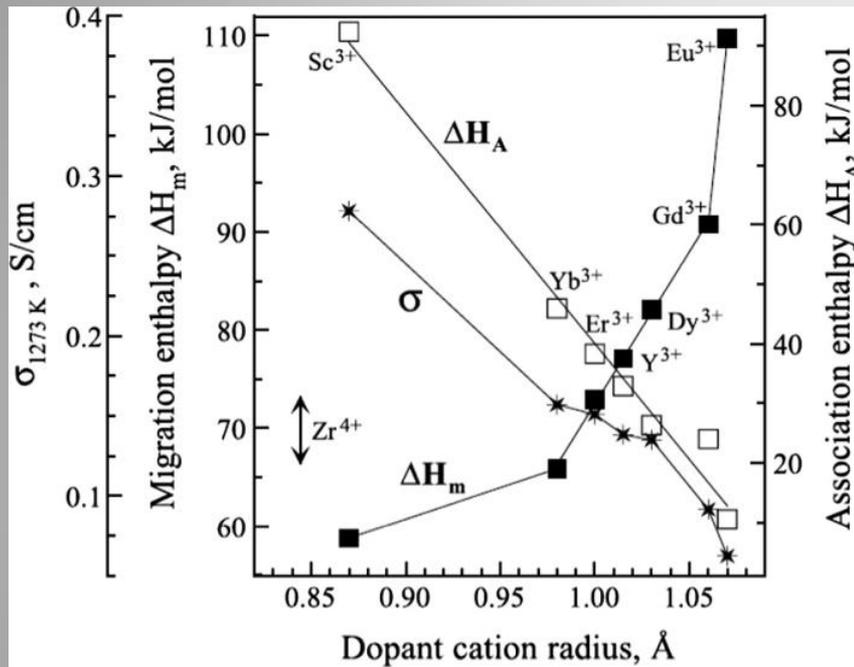
Вальтер Герман Нернст

Спустя почти 85 лет в 1982 году J.A. KILNER and R.J. BROOK «Несмотря на многочисленные научно-исследовательской работы в течение последнего десятилетия, критерии для отбора новых кислородионных проводников плохо развиты; стабилизированный диоксид циркония, самый первый обнаруженный материал, показывающий кислород ионную проводимость, остается одним из лучших проводников. Для практических применений, указанных выше, было бы желательно получить значительно выше кислородионную проводимость при более низких температурах, и тем самым преодолеть необходимость использования высоких температур или тонких пленочных электролитов.»

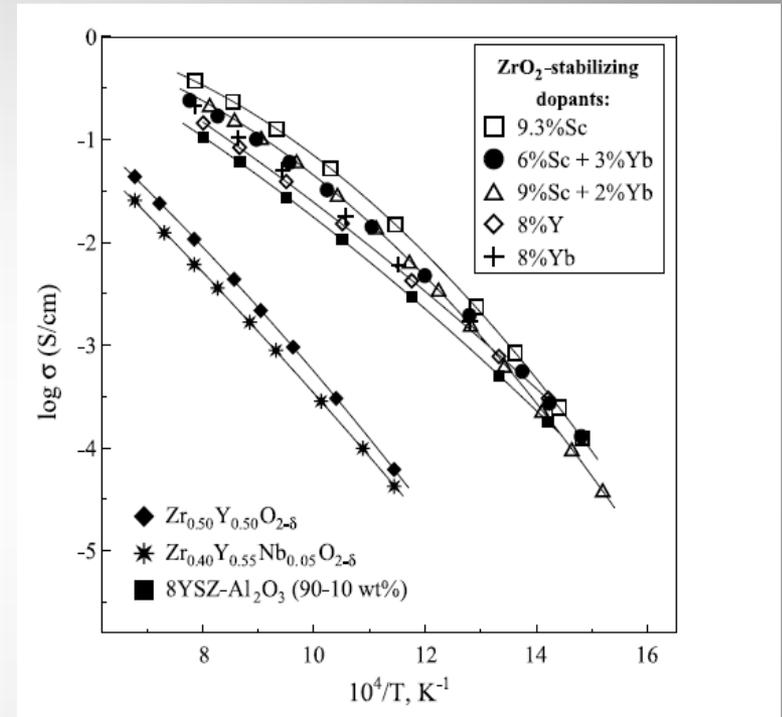
На протяжении **последних** 30 лет стабилизированный оксид циркония остается предметом всестороннего научного исследования, что связано с развитием:

- технологии исходных ультрадисперсных наноматериалов;
- новых технологических методов: горячее изостатическое прессование, вакуумное спекание, искровое плазменное спекание, микроволновое спекание, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, сольвотермический синтез и т.д.
- новых методов и современной приборной базы для исследования структуры и свойств материалов.

Некоторые результаты исследований твердых электролитов на основе ZrO_2 90 - 2000-х годов [3, 4, 13]



Максимальная , энергия миграции и энергия ассоциации в зависимости от ионного радиуса легирующей примеси .



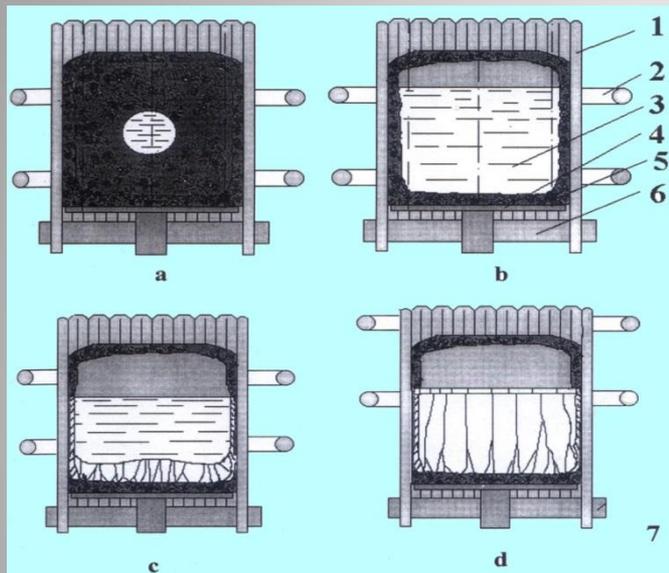
Проводимость твердых электролитов на основе диоксида циркония

Методы приготовления и исследования монокристаллов на основе ZrO_2



Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (№ 075-15-2021-696).

Метод направленной кристаллизации в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева



1 - стенки холодного контейнера; 2 - индуктор; 3 - расплав;
4 - охлаждаемое дно; 5 - гарниссаж; 6 - изолирующее кольцо



Установка

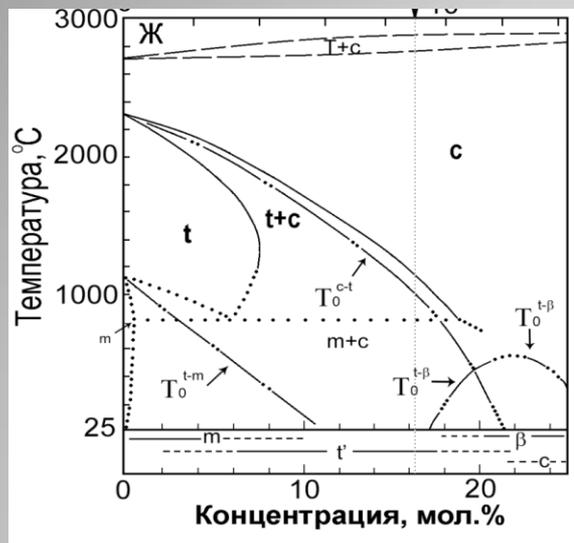
«Кристалл-407»

- ❖ Электрическая мощность - 60 кВт
- ❖ Частота электромагнитного поля - 5.28 МГц
- ❖ Диаметр холодного тигля - 130 мм
- ❖ Масса расплава - 4-6 кг
- ❖ Рабочая атмосфера - воздух,

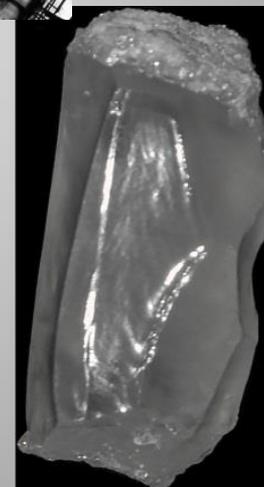
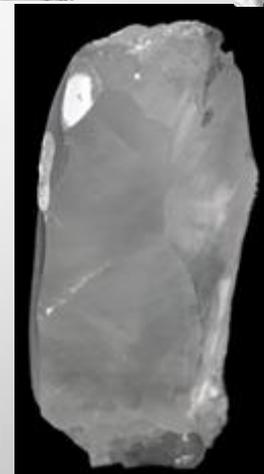
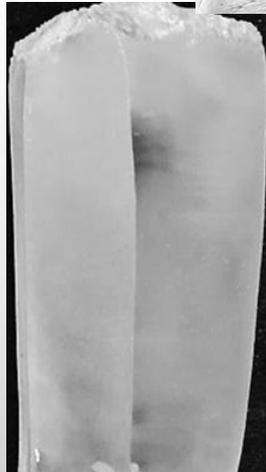
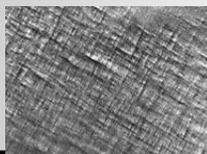
а - стартовое плавление; б - гомогенизация расплава; с - процесс роста кристаллов;
д - полная кристаллизация объема расплава



Твердые растворы ZrO_2 - Sc_2O_3



Состав	Обозначение
$(ZrO_2)_{0.94}(Sc_2O_3)_{0.06}$	6ScSZ
$(ZrO_2)_{0.92}(Sc_2O_3)_{0.08}$	8ScSZ
$(ZrO_2)_{0.91}(Sc_2O_3)_{0.09}$	9ScSZ
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.10}$	10ScSZ
$(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.11}$	11ScSZ



6ScSZ

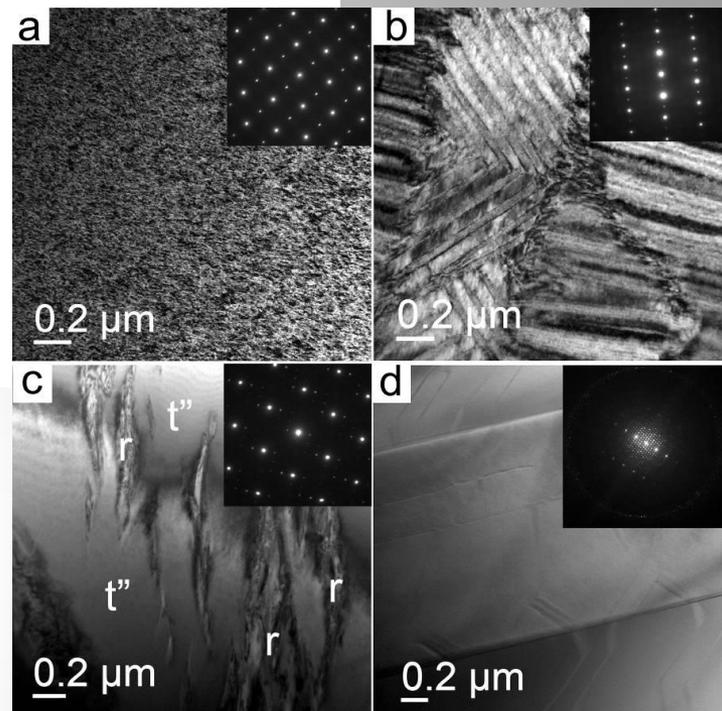
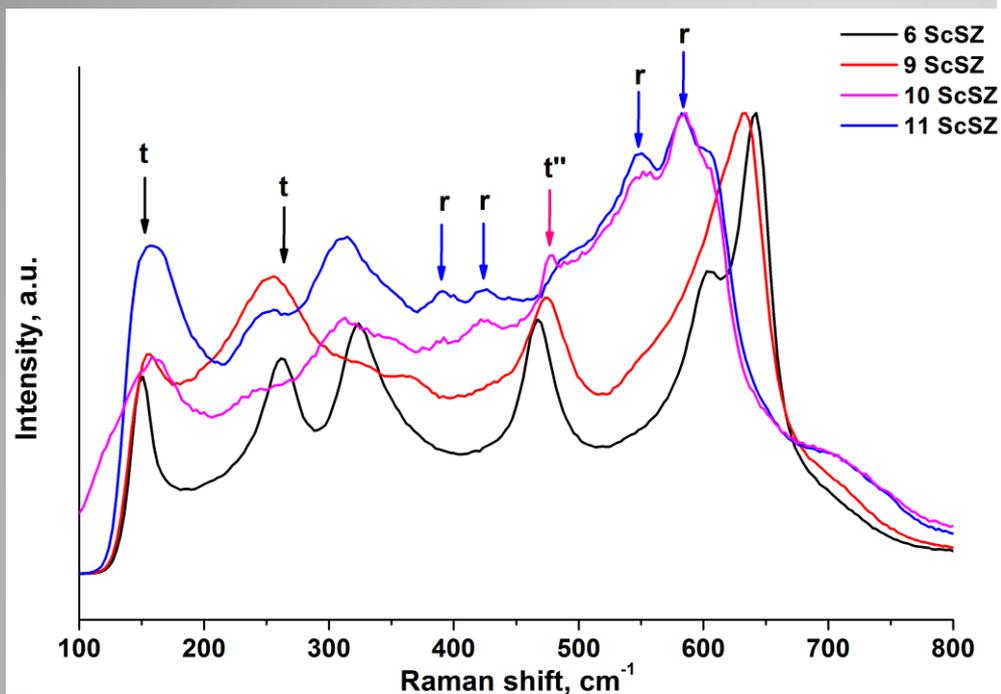
8ScSZ

9ScSZ

10ScSZ

11ScSZ

Фазовый состав и структура ZrO_2 - Sc_2O_3



Образцы	σ_{900} , См/см	σ_{850} , См/см	Фазовый состав
6ScSZ	0,044	0,035	t-ZrO ₂
8ScSZ	0,090	0,071	t-ZrO ₂
9ScSZ	0,094	0,075	t-ZrO ₂
10ScSZ	0,197	0,157	c-ZrO ₂ + r-ZrO ₂
11ScSZ	0,126	0,101	r-ZrO ₂ + c-ZrO ₂

Изображения кристаллов, полученные с помощью ПЭМ:

a – 6ScSZ

b – 9ScSZ

c – 10ScSZ

d – 11ScSZ

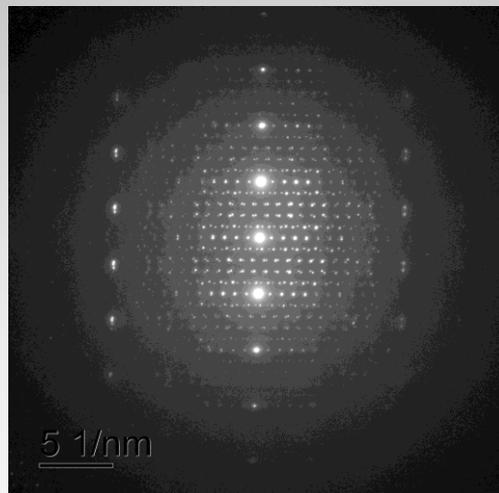
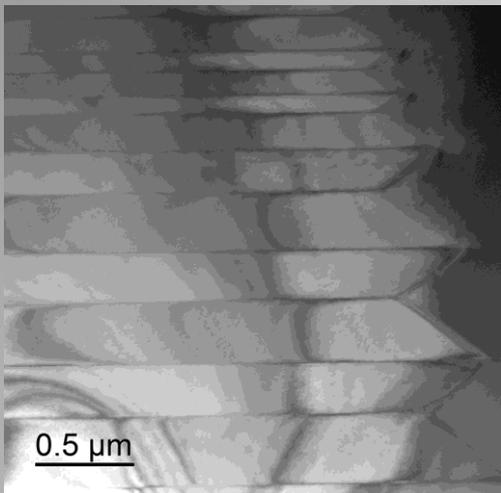
t - тетрагональная модификация ZrO₂

r - ромбоэдрическая модификация ZrO₂

c – кубическая модификация ZrO₂

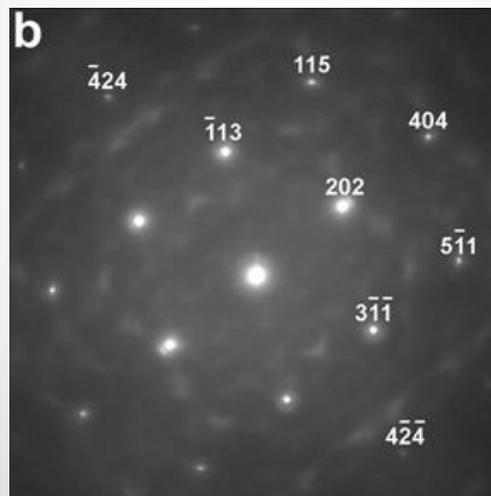
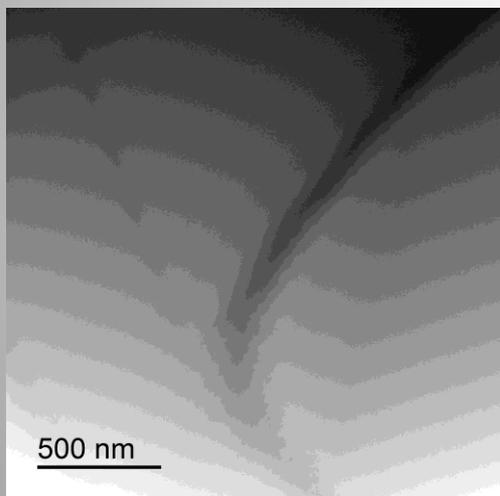
Изменение структуры в кристаллах 11ScSZ при нагреве

25 °C



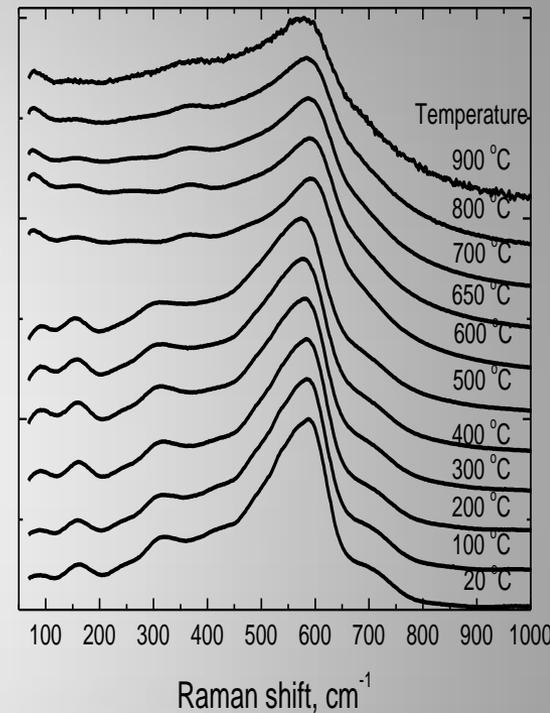
Ромбоэдрическая фаза

850°C



Кубическая фаза

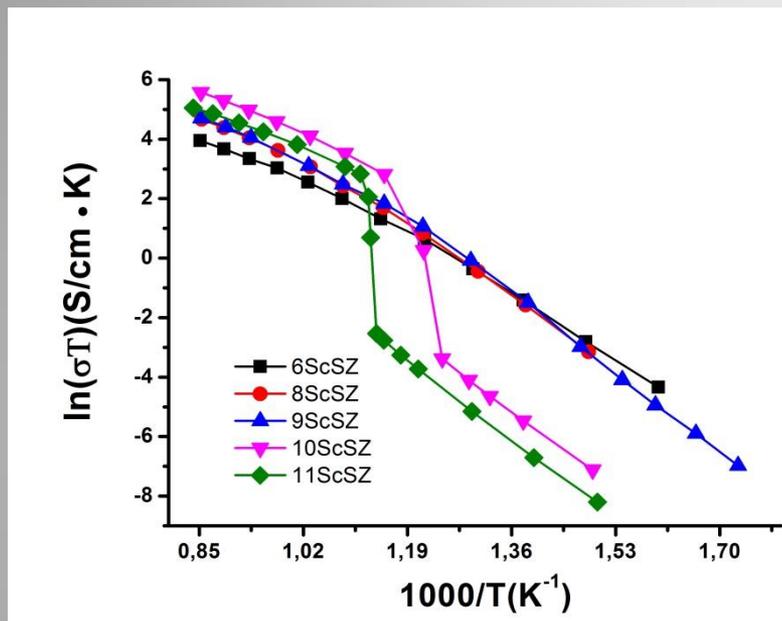
11ScSZ



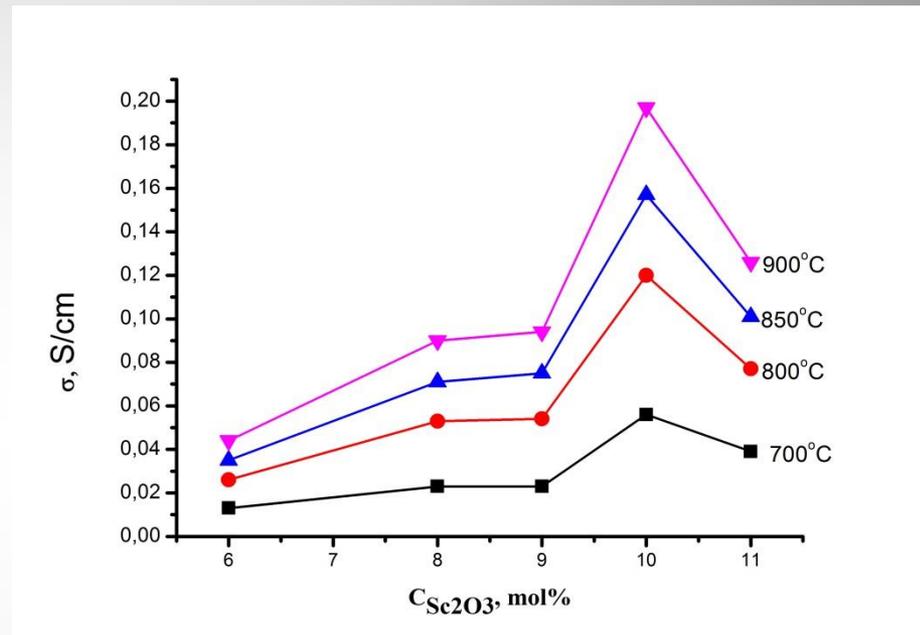
Спектры КРС кристаллов 11ScSZ (диапазоне температур от 20°C до 900°C)

Электроннограммы 11ScSZ при комнатной температуре и при температуре выше фазового перехода. Видно, что при нагреве пропадают двойники и происходит трансформация ромбоэдрической фазы в кубическую. Такая же картина наблюдается и в образце 10ScSZ.

Ионная проводимость кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3$

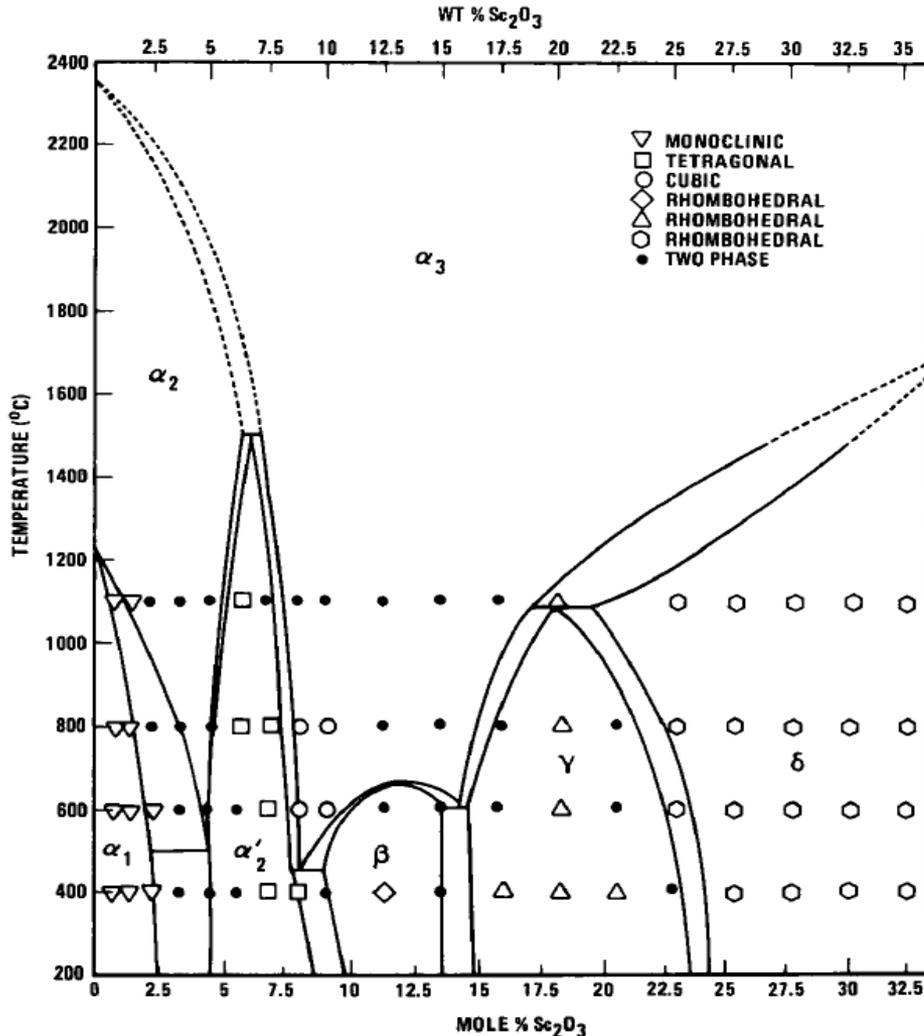


Проводимость кристаллов в координатах Аррениуса



Зависимости проводимости кристаллов от концентрации стабилизирующего оксида при фиксированных температурах

Материалы на основе твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$ –перспективные твердые электролиты для мембран ТОТЭ, которые обладают наивысшей ионной проводимостью, что позволяет снизить рабочие температуры до 700-800°C.



Проблемы применения этих материалов:

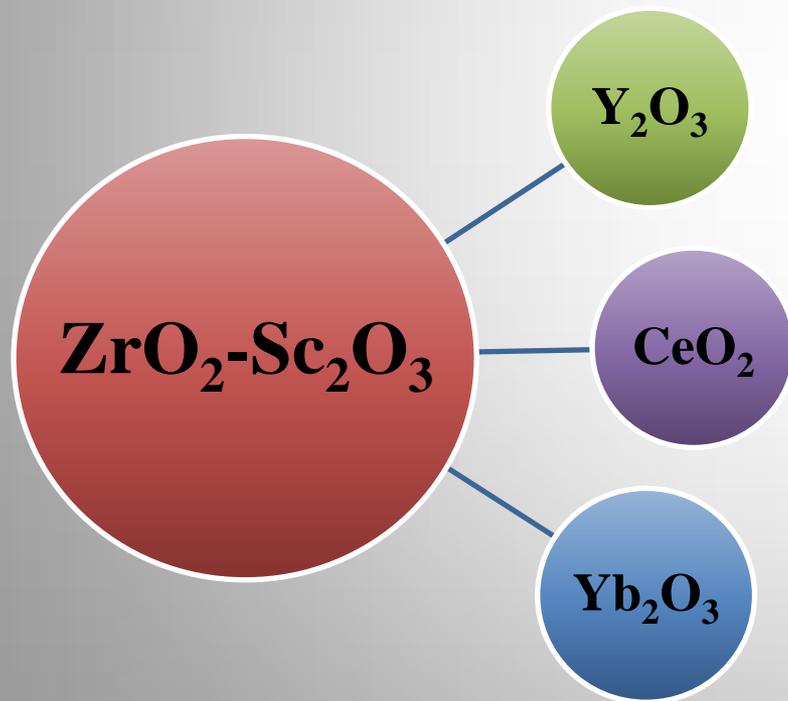
- транспортные характеристики нестабильны при рабочих температурах из-за сложного фазового состава;
- составы с максимальной проводимостью $ZrO_2-(10-11)$ мол.% Sc_2O_3 при нагреве испытывают переход ромбоэдрической фазы в кубическую.

Возможные пути решения проблем

– стабилизация кубической фазы путем солегирования диоксида циркония оксидами скандия и иттрия/ РЗЭ при сохранении высокой проводимости, характерной для системы $ZrO_2-Sc_2O_3$..

Цель работы — исследование влияния солегирующей примеси Y_2O_3 , Yb_2O_3 , CeO_2 на стабилизацию кубической фазы в твердых элетролитах $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ ($x = 0.08 - 0.10$) и на их транспортные характеристики.

катион	Zr^{4+}	Sc^{3+}	Ce^{3+}	Ce^{4+}	Y^{3+}	Yb^{3+}
Ионный радиус, Å	0.84	0.87	1.143	0.97	1.019	0.985



Объекты исследования — **монокристаллы** твердых растворов, полученные направленной кристаллизацией расплава. Для монокристаллов стабильность характеристик определяется лишь фазовой устойчивостью твердого раствора.

Составы и внешний вид кристаллов на основе твердых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3

Состав	Обозначение
$(ZrO_2)_{0.91}(Sc_2O_3)_{0.08}(Y_2O_3)_{0.01}$	8Sc1YSZ
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Y_2O_3)_{0.01}$	9Sc1YSZ
$(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.10}(Y_2O_3)_{0.01}$	10Sc1YSZ
$(ZrO_2)_{0.91}(Sc_2O_3)_{0.08}(CeO_2)_{0.01}$	8Sc1CeSZ
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(CeO_2)_{0.01}$	9Sc1CeSZ
$(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.10}(CeO_2)_{0.01}$	10Sc1CeSZ
$(ZrO_2)_{0.91}(Sc_2O_3)_{0.08}(Yb_2O_3)_{0.01}$	8Sc1YbSZ
$(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$	9Sc1YbSZ
$(ZrO_2)_{0.89}(Sc_2O_3)_{0.10}(Yb_2O_3)_{0.01}$	10Sc1YbSZ



АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

Sc₂O₃ – Y₂O₃

8Sc1YSZ

9Sc1YSZ

10Sc1YSZ

Тетрагональная
+кубическая
фазы

Тетрагональная
+кубическая
фазы

Кубическая
фаза

Sc₂O₃ – CeO₂

8Sc1CeSZ

9Sc1CeSZ

10Sc1CeSZ

Тетрагональная
+кубическая
фазы

Тетрагональная
фаза

Кубическая+
ромбоэдрическая
фазы

Sc₂O₃ – Yb₂O₃

8Sc1YbSZ

9Sc1YbSZ

10Sc1YbSZ

Кубическая
фаза

Тетрагональная
фаза

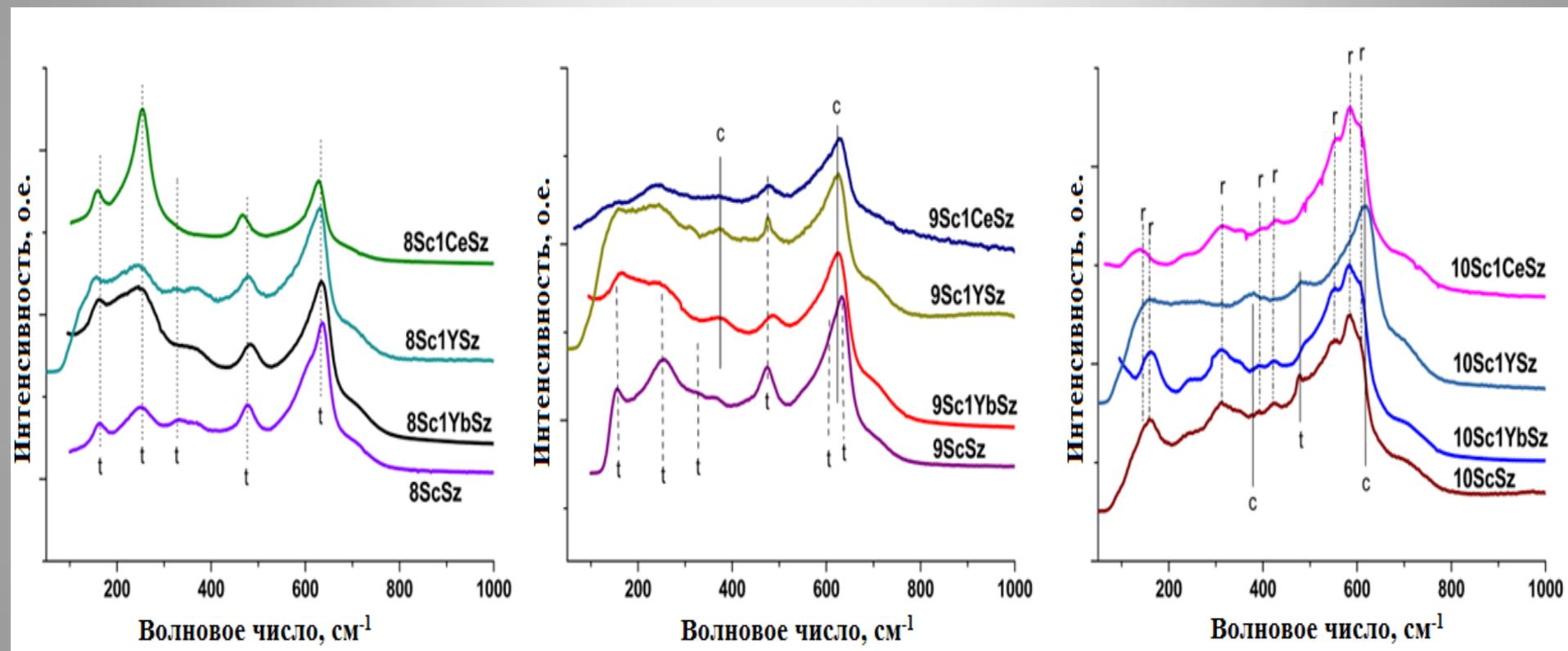
Кубическая+
ромбоэдрическая
фазы

9Sc1YbSZ

Кубическая фаза

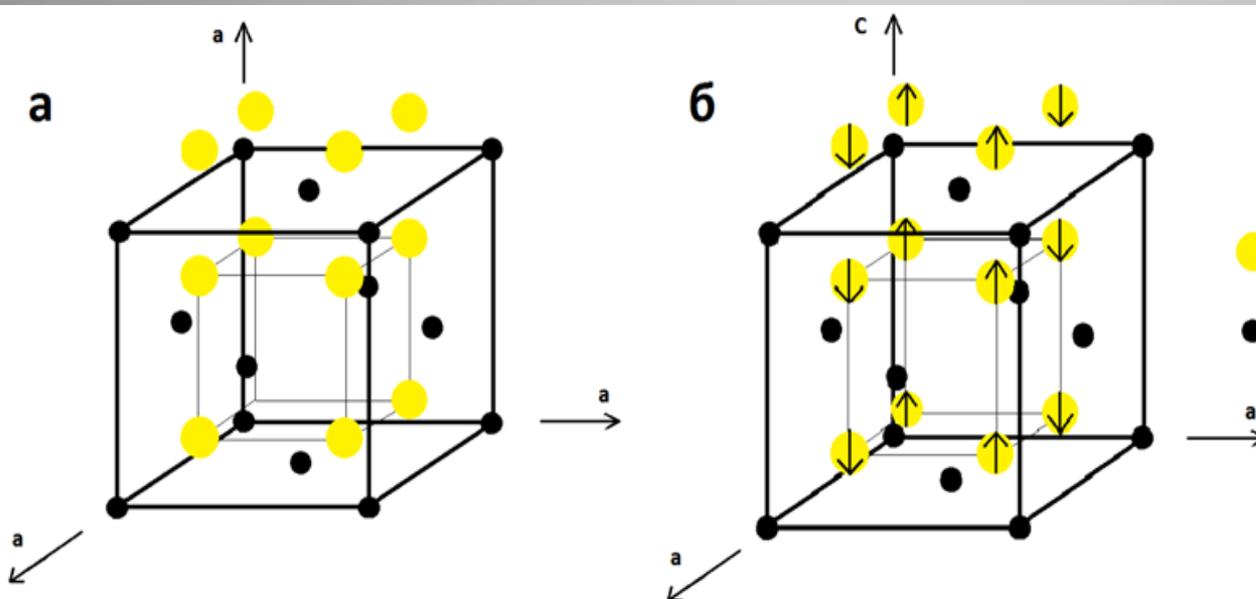
10Sc1YSZ

Анализ фазового состава методом комбинационного рассеяния света



c-кубическая модификация ZrO₂; **t**-тетрагональная модификация ZrO₂; **r**-ромбоэдрическая модификация ZrO₂

СМЕЩЕНИЕ АТОМОВ КИСЛОРОДА В АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКЕ



Существование t'' -фазы впервые было обнаружено в работе [1]. Эта фаза была описана как имеющая степень тетрагональности $c/a = 1$, но принадлежащая к пространственной группе симметрии $P4_2/nmc$

● O
● Zr

(а) – структура флюорита, (б) – смещение ионов кислорода в структуре флюорит

- 1. Yashima M, Sasaki S, Kakihana M, et al. Oxygen-Induced Structural-Change of the Tetragonal Phase Around the Tetragonal-Cubic Phase-Boundary in ZrO_2 - $YO_{1.5}$ Solid-Solutions. *Acta Crystallogr B Struct Sci* 1994;50:663–672.
- 2. Hemberger Y, Wichtner N, Berthold C, et al. Quantification of Ytria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy. *Int J Appl Ceram Technol*.2016;13:116–124.

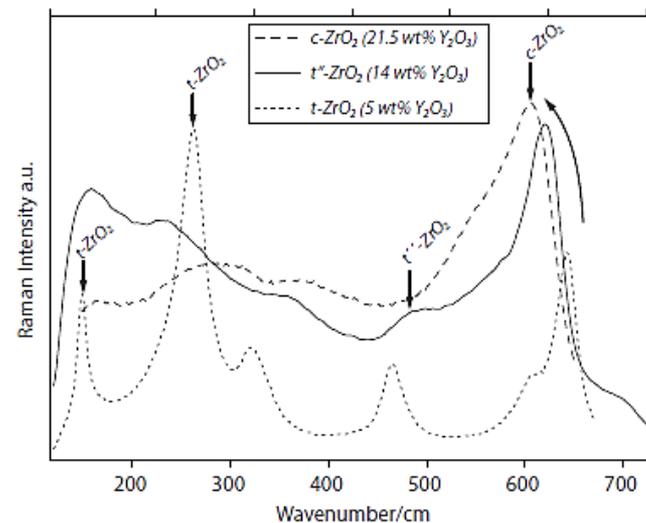
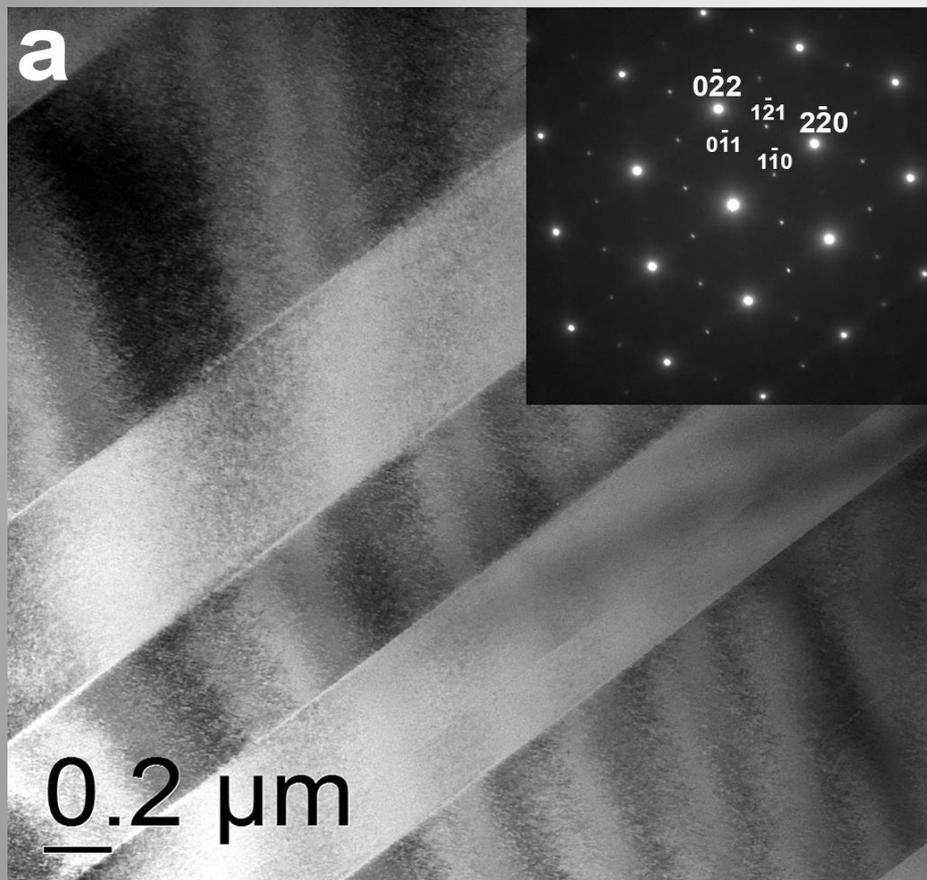
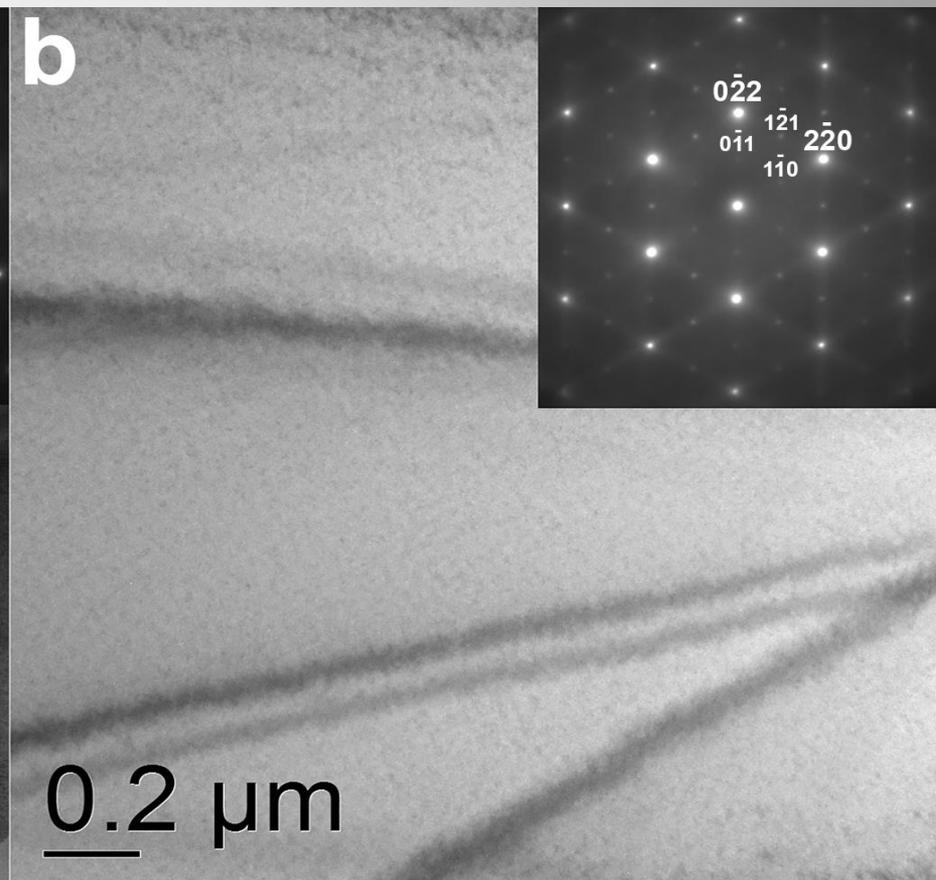


Fig. 1. Raman spectra of t - ZrO_2 (Tosoh 3Y-TZP), t'' - ZrO_2 (Tosoh 8Y-FSZ) and c - ZrO_2 . The characteristic band positions are marked by lines of different hatching.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ ПРОСВЕЧИВАЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ



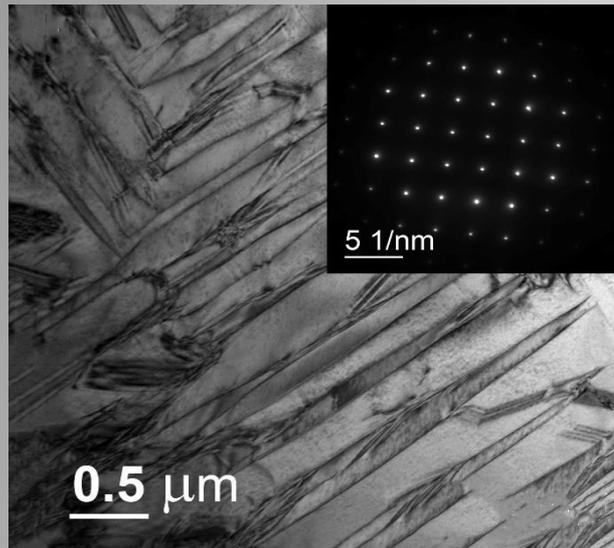
a) 8Sc1YSZ



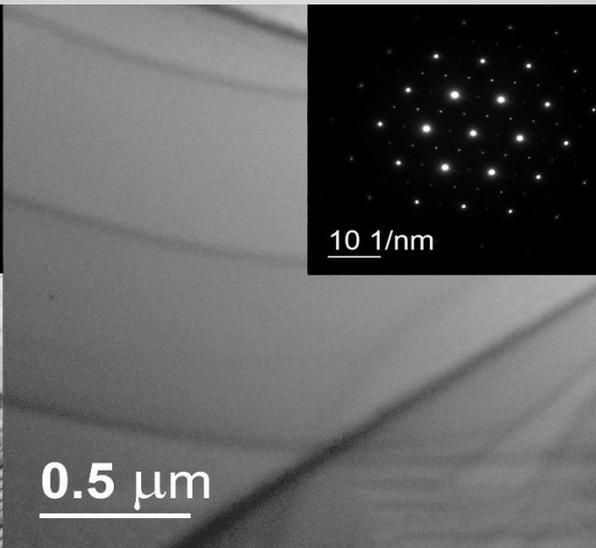
b) 10Sc1YSZ

ПЭМ ИЗОБРАЖЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ZrO_2 - Sc_2O_3 - Yb_2O_3 и ZrO_2 - Sc_2O_3 - CeO_2

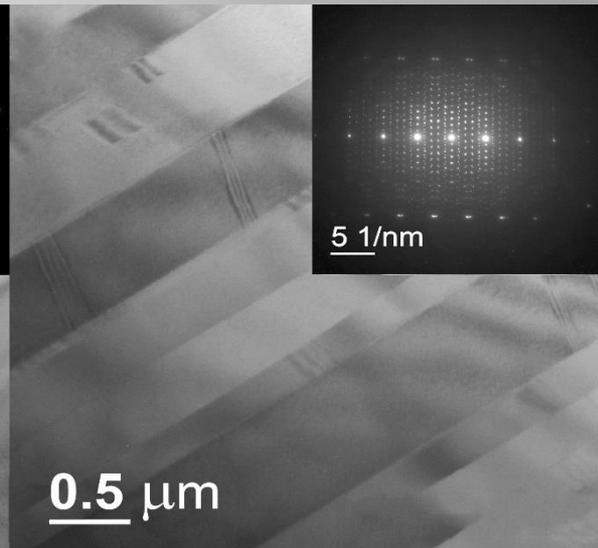
8Sc1YbSZ



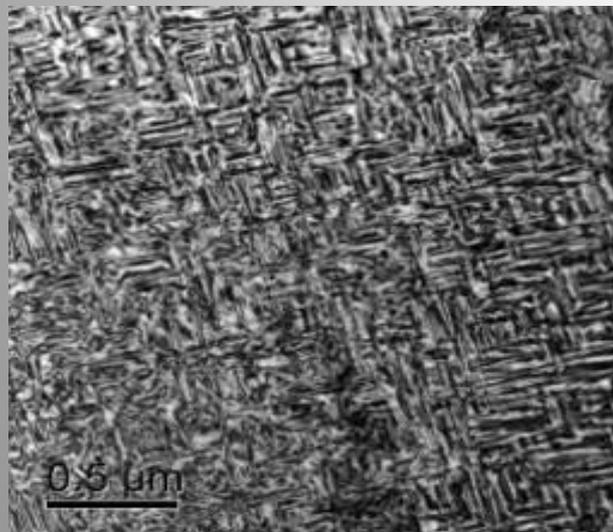
9Sc1YbSZ



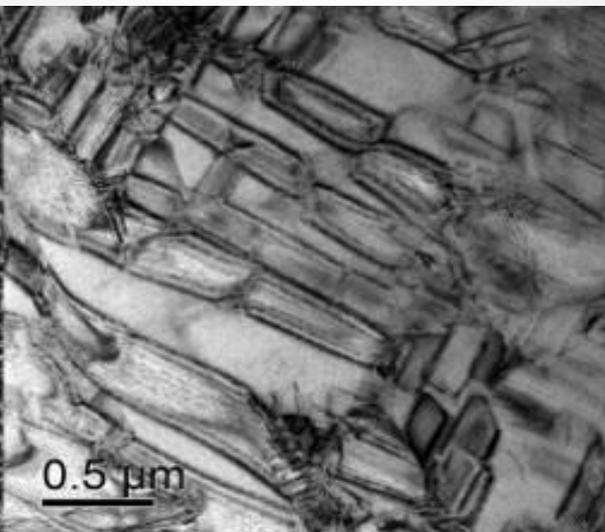
10Sc1YbSZ



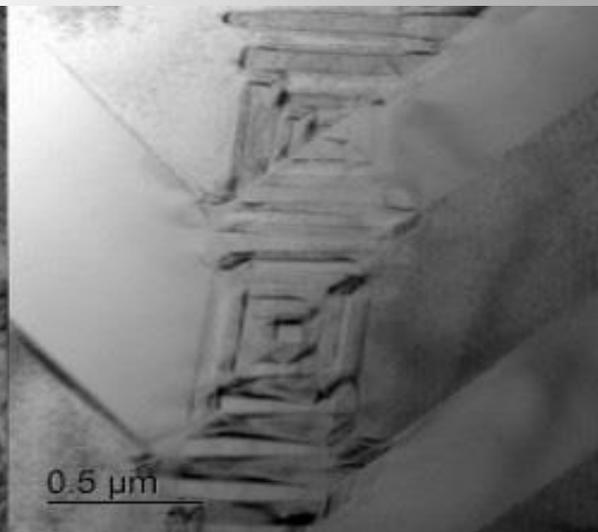
8Sc1CeSZ



9Sc1CeSZ



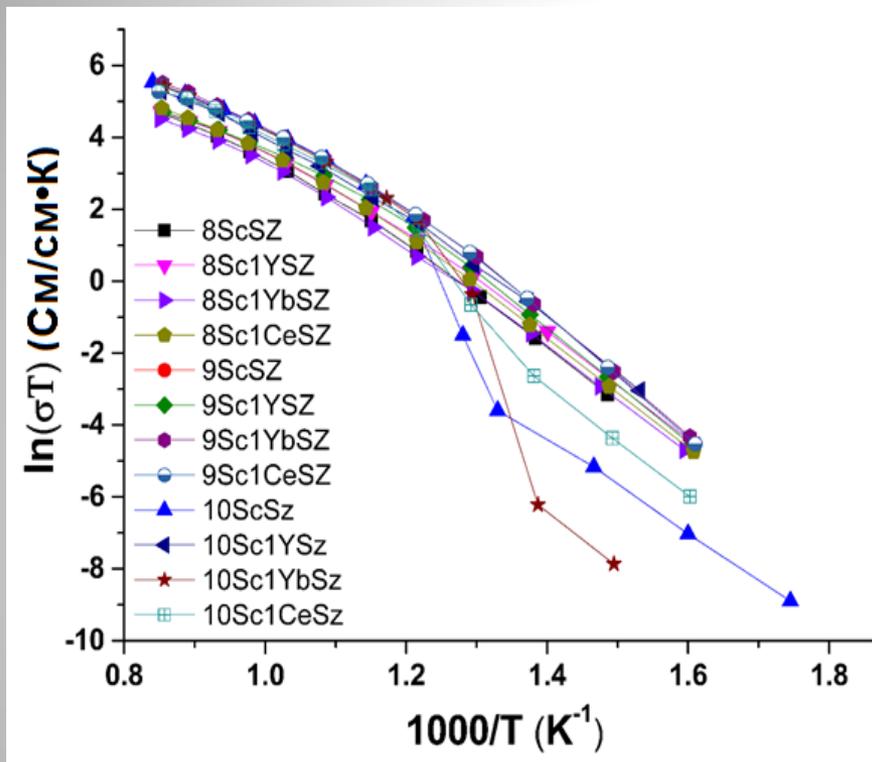
10Sc1CeSZ



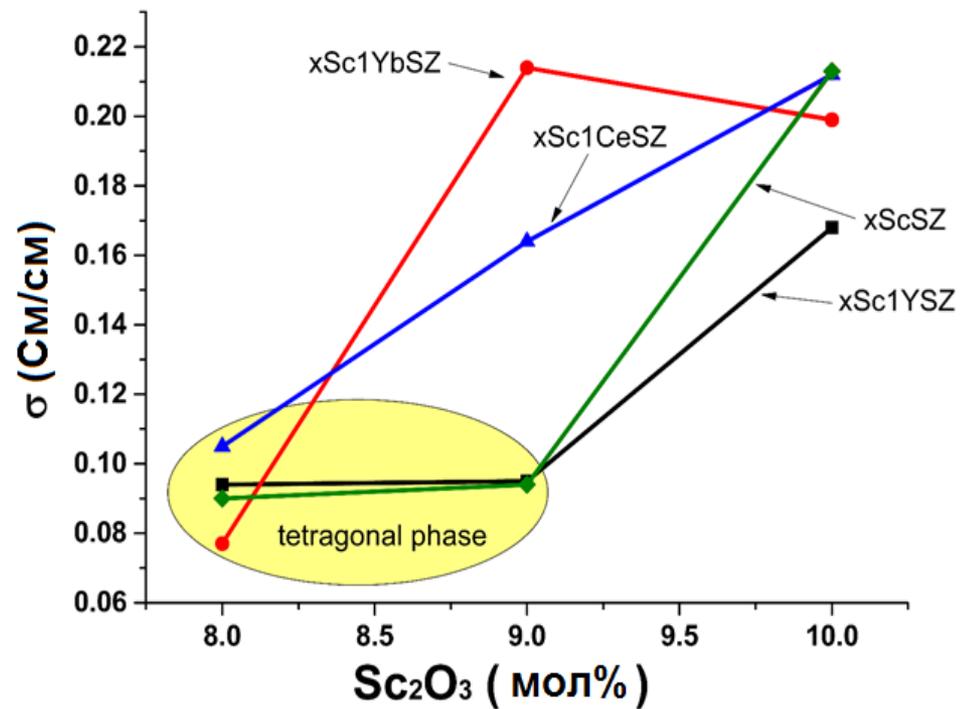
РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ ПЛОТНОСТИ И МИКРОТВЕРДОСТИ

Образец	Плотность, г/см ³	Микротвердость, HV, кг/см ²
8Sc1YSZ	5.824±0.001	1485±20
9Sc1YSZ	5.769±0.001	1510±20
10Sc1YSZ	5.744±0.001	1746±25
8Sc1CeSZ	5.850 ± 0.003	1660 ± 20
9Sc1CeSZ	5.791 ± 0.004	1680 ± 20
10Sc1CeSZ	5.757 ± 0.004	1720 ± 20
8Sc1YbSZ	5.924±0.001	1543±30
9Sc1YbSZ	5.863±0.001	1563±40
10Sc1YbSZ	5.820±0.001	1733±32

Транспортные характеристики твердых электролитов на основе ZrO_2



Температурные зависимости удельной объемной проводимости кристаллов на основе ZrO_2



Зависимость проводимости твердых растворов на основе ZrO_2 при температуре 1173K от содержания Sc_2O_3

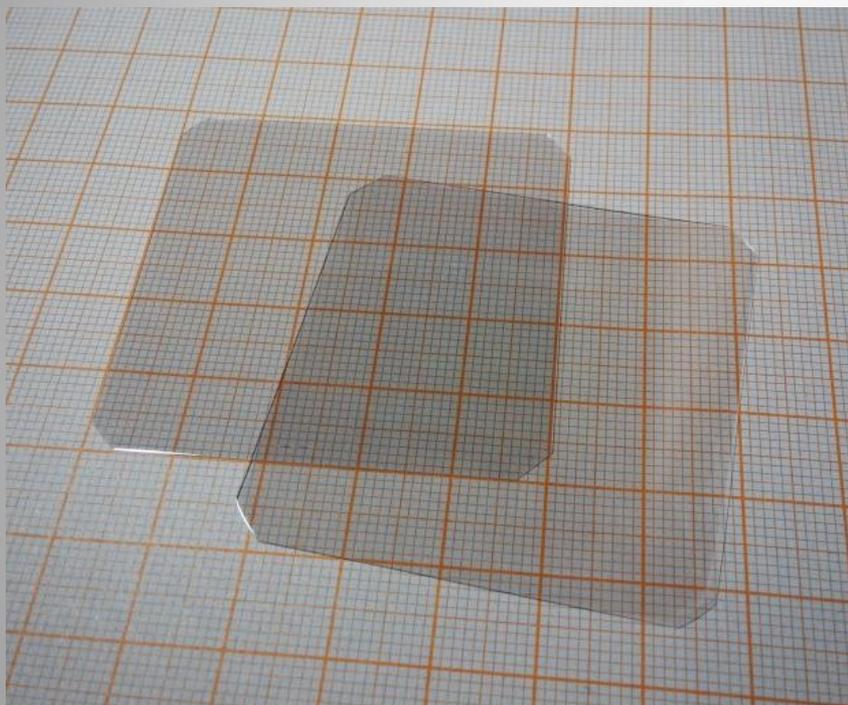
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом направленной кристаллизации в холодном тигле выращены кристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,06-0,11$) и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0,08 - 0,10$), легированные 1 мол.% Y_2O_3 , Yb_2O_3 и CeO_2 .
2. Зависимость электропроводности кристаллов твердого раствора $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ показала ярко выраженный максимум, соответствующий 10ScSZ. Эти кристаллы содержат в основном t'' фазу, которая сохраняется при высоких температурах. В кристаллах 11ScSZ при фазовом превращении ромбоэдрической фазы при температуре 500-600° С возникает дефектная кубическая структура флюорита вместо фазы t'' . Уменьшение проводимости с увеличением содержания Sc_2O_3 выше 10 мол% связано с различной кристаллической структурой образцов 10ScSZ и 11ScSZ.
3. Прозрачные однофазные монокристаллы с кубической структурой типа флюорита были получены только для составов 9Sc1YbSZ и 10Sc1YSZ.
4. Стабилизация высокотемпературной кубической фазы в кристаллах, солегированных Yb_2O_3 , происходит при меньшей концентрации Sc_2O_3 в твердом растворе, чем в кристаллах, солегированных Y_2O_3 . Селегирование оксидом церия не позволило получить однофазный кубический твердый раствор.
5. Проводимость зависит от содержания Sc_2O_3 в твердых растворах и фазового состава монокристаллов, выращенных из расплава.

5. Значения удельной электропроводности при температуре 900°C кристаллов твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$, легированных иттрием, церием и иттербием, содержащих преимущественно тетрагональную фазу, близки и составляют величину порядка 0.1 См/см .

6. Из исследуемого диапазона составов максимальную проводимость во всем температурном интервале имеют кристаллы $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$. Величина проводимости данных кристаллов при температуре 900°C сопоставима с аналогичным значением для кристаллов 10ScSZ . Однако, в отличие от кристаллов 10ScSZ , содержащих ромбоэдрическую фазу, кристаллы $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$ являются однофазными псевдокубическими со структурой t'' фазы.

Спасибо за внимание



ПРИЛОЖЕНИЕ

Классы электролитов	составы	Проводимость, См/см	КРТ,(x10-6/К)	
Материалы на основе ZrO ₂				<p>YSZ: наивысшая ионная проводимость 0,1 См / см при 1000 С(8YSZ) является минимальной ионной проводимостью необходимой в электролите при рабочих температурах</p> <p>ScSZ: сложный фазовый состав; фазовые переходы в зависимости от температуры; старение и деградация проводимости со временем при рабочих температурах; низкая доступность и высокая цена оксида скандия</p> <p>CaSZ: невысокая ионная проводимость даже при 1000°С</p>
YSZ	Y _x Zr _{1-x} O _{2-x/2} 0.08<x<0.1	0.01-0.1(800°С) 0.1-0.2(1000°С)	9.5-10.8(25-1000°С)	
	x=0,03	0,05- 0,056(1000°С) 0,018(800°С)	10,8(25-1000°С)	
	x=0,08	0,13- 0,16(1000°С) 0,03(800°С)		
	x=0,095	0,057(900°С)		
	x=0,10	4,52x10 ⁻⁶ (400°С)	10,6	
ScSZ	Sc _x Zr _{1-x} O _{2-x/2} 0.08<x<0.12	0.05-0.2(800°С) 0.1-0.4(1000°С)	9.7-10.9(25-1000°С)	
	x=0,09-0,11	0.28- 0.34(1000°С)		
	x=0,06	0,18(1000°С)		
	x=0,08	0,38(1000°С) 0,13(800°С)		
	x=0,11	0.32(1000°С) 0,12(800°С)		
CaSZ	12CaSZ	0.055(1000°С)		

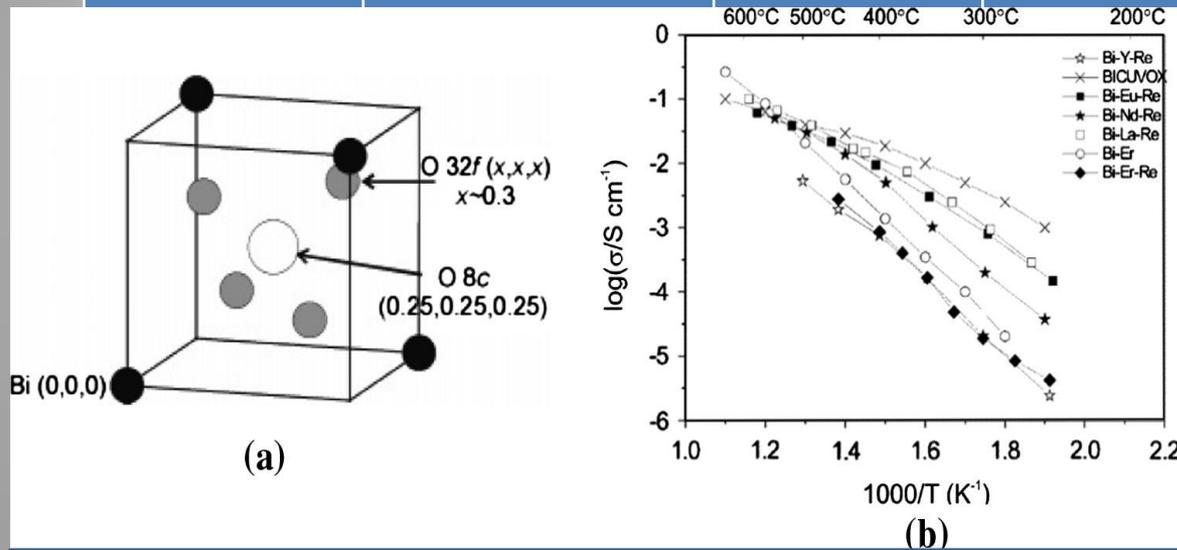
Материалы на основе CeO ₂	Состав	Проводимость, См/см	КТР, (x10-6/К)	Низкая механическая стабильность, смешанная ионная и электронная проводимости при низком парциальном давлении кислорода, стоимость и доступность гадолиния (GDC).
GDC	Ce _{0.75} Gd _{0.25} O _{1.875}	0.0101(600 °C)		
SDC	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	0.088(800 °C) 0.005(600 °C)		
	Ce _{0.83} Sm _{0.17} O _{1.915}	0.0057(600 °C)	8.6	
	Ce _{0.85} Sm _{0.15} O _{2-δ}	0.0407(700 °C)		
YDC	Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{1.9}	0.034(700 °C)		
RDC	CaNaDC	0.01-0.1(600 °C)		
	Zr _{0.75} Ce _{0.08} Nd _{0.17} O _{1.9}	0.0003(~600 °C)		
	Ce _{0.8} Sm _{0.1} Nd _{0.1} O _{1.9}	0.012(500 °C)		
	Ce _{0.84} (Gd _{0.5} Pr _{0.5}) _{0.16} O ₂	0,01059(500 °C)		

Материалы со структурой перовскита на основе LaGaO ₃				<p>(i) Оксид галлия склонен к восстановлению, испарению и реакции с перовскитным катодом и металлическими или металлокерамическими анодами.</p> <p>(ii) Стабильные вторичные фазы могут образовываться во время синтеза и изготовления.</p> <p>Низкая фазовая стабильность, испаряемость Ga при низком парциальном давлении кислорода, механическая стабильность, а также несовместимость с электродными материалами, например оксидом никеля (NiO) который обычно используется в качестве анодного материала</p>
LSGM	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ}	10,2(800 оС)	11.9(27-1200оС)	
	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ}	0.45-0.025 (300-800 оС)	12.4(27-1200оС)	
	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.83} Mg _{0.17} O _{2.8515}	0,17-0,18 (700-800 оС)		
LSGMC	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.76} Mg _{0.19} Co _{0.06} O ₃	~0.30-0.39 (100-1000 оС)	12.7(27-1200оС)	
LSGMF	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.76} Mg _{0.19} Fe _{0.06} O ₃	~0.44-0.39 (100-1000 оС)	11.6 (27-1200оС)	
LSCF	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃			
LSTF	La _{0.3} Sr _{0.7} Fe _{0.7} Ti _{0.3} O _{3-δ}			

Материалы на основе LaAlO ₃	La _{0,9} Sr _{0,1} Al _{0,9} Mg _{0,1} O _{3-δ}	0.7 (300-1000 °C)	11.2(27-950°C)	Обладают относительно низкой ионной проводимостью и высоким уровнем электронной проводимости p-типа в окислительная атмосфера. Основное ограничение - плохое качество спекаемости и относительно высокое сопротивление границ зерен.
	La _{0,9} Sr _{0,1} Ga _{0,45} Al _{0,45} Mg _{0,1} O ₃	~0.25 (500 °C)	10.9(27-950°C)	
Другие материалы				
YSTh	ThO ₂ -(2.6-14.3)mol% Y ₂ O ₃	0.0032-0.0072 (1000°C)		Низкая кислород ионная проводимость
YSH	HfO ₂ -8mol% Y ₂ O ₃	0.029(1000°C)		Низкая кислород ионная проводимость
	HfO ₂ -15mol% Y ₂ O ₃	0.00045(1100°C)		
	HfO ₂ -15mol% Gd ₂ O ₃	0.00023(1100°C)		

Материалы на основе Bi2O3	$\text{Bi}_2\text{V}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{5,5-\delta}$	14.1-10.6 (1000-750 °C)	15.3(27-457°C) 18(457-757°C)
	$\text{Bi}_{1-x}\text{Er}_x\text{O}_{1,5}$ (x~0,20)	3.7×10^{-1} (700 °C)	
	$\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{1,5}$ (x=0,23-0,25)	2.3×10^{-2} (500 °C)	

- проблемы структурной стабильности в топливных средах (700 C);
- фазовое превращение от кубической до плохо проводящей моноклинной фазы при охлаждении ниже 600 ° C, что приводит к сопутствующему падению ионной проводимости;
- тенденция к уменьшению валентности в восстановительных условиях;
- высокая реакционная способность;
- улетучивание Bi2O3 при умеренной температуре
- обладают низкой прочностью на изгиб и ударной вязкостью
- обладают высокими коэффициентами теплового расширения



(а) Часть элементарной ячейки d-Bi2O3, показывающая положения O. (б) - Температурная зависимость проводимости образцов для Bi12,5M1,5ReO24,5 (где RE = La, Nd, Eu, Er, Y); Bi – Er соответствует (Bi2O3) 0,8 (Er2O3) 0,2 и BICUVOX - слоистая фаза Bi2V0.9Cu0.1O5.35. (а и б)

Электролиты со структурой пироклора и апатита	$Gd_2Ti_2O_{7\pm\delta}$	0.44 (1000°C)	10.8(50-1000°C)	число электронного переноса (Gd, Ca) $2Ti_2O_7-\delta$ на воздухе превышает допустимые значения для твердых электролитов. некоторые составы в этой категории обладают числом ионного переноса ниже, чем стабилизированный ZrO_2 . Недостатком апатитов является то, что высококачественную керамику сложно производить и изготовление плотных образцов требует высокие температуры (> 1600° C).
	$Gd_{1,86}Ca_{0,14}Ti_2O_{7-\delta}$	10,44(500-820 °C)	10.4 (127-1000°C)	
	$La_{0,83}Si_{4,5}AlFe_{0,5}O_{26-\delta}$	0,46(1000°C)	8,9(100-1000°C)	
	$La_7Sr_3Si_6O_{24}$	0,51 (1000°C)	9,1(100-1000°C)	
Соединения на основе Ba- Sr браунмиллеритоподобных фаз	$(Ba_{1-x-y}Sr_xLa_y)_2In_2O_{5+y}$ $(Ba_{0,3}Sr_{0,2}La_{0,5})_2In_2O_{2,75}$	~0.12 (800°C)		Эти материалы чувствительны к влажной атмосфере. Например, превращение $Ba_2In_2O_5$ в гидратоподобную структуру $Ba_2In_2O_x \cdot 1H_2O$, когда подвергается воздействию влажности ниже 300°C. Кроме того, они также могут поглощать и выделять H_2O и CO_2 . в зависимости от атмосферы и температуры.

Материалы на основе соединения $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ или LAMOX	$\text{La}_{1,7}\text{W}_{0,3}\text{Mo}_2\text{O}_9$	1,4(1000°C)	14.8(100-350°C) 16(350-800°C)	Противоречия в данных о кислород ионной проводимости на 2-3 порядка. Кроме того, появляется высокая электронная проводимость даже при парциальных давлениях кислорода порядка 8 Па(8×10^{-5} атм) . Недостаток LAMOX связан с тем то, что он реагирует с электродами из-за диффузии Mo.
	$\text{La}_2\text{Mo}_{1,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_9$	1,39(1000°C)	14.4(100-350°C) 19.8(350-800°C)	
композитные ионные проводники с многослойной структурой из электролитов на основе оксида церия и карбонатов Li и Na различных составов	GDC и $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSTF) 5:5 LSCF-GDC (40:60 мас.%)	электролит толщиной 49 мкм		ионный полупроводниковый электролит материал для применения LT-SOFC
	GDC электролит толщиной 49 мкм и Ni-GDC (65:35 мас.%)			
	SDC и смешанные LCP (лантан, церий, и празеодим) электролитные системы			высокая ионная проводимость при низких температурах 400–600 ° С, обладает способностью проводить ионы кислорода и протонов при одинаковых температурах, химически стабильный, что является более благоприятным свойством для LT-S

Тенденция топливных элементов / ТОТЭ от обычных к наномасштабным [19].

