

ВЫБОР ДОПАНТА ДЛЯ ScSZ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ТВЁРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Жигачев Андрей Олегович

научный сотрудник, Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина, РФ, г. Тамбов

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00634

Аннотация. Проведено исследование, посвященное совместному допированию ScSZ электролитов комбинацией оксидов висмута, церия и кальция. Найдено, что отдельное допирование парами оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ увеличивает ионную проводимость электролита. Использование комбинированной стабилизации позволило добиться полного подавления нежелательного фазового превращения при сохранении ионной проводимости выше, чем у исходного 10ScSZ электролита. Отмечено, что данный результат получен при использовании малой концентрации оксида церия.

Ключевые слова: твердооксидные топливные элементы; оксид церия; электрическая проводимость.

Одними из наиболее перспективных устройств для использования энергии углеводородного или водородного топлива являются топливные элементы, которые преобразуют химическую энергию топлива напрямую в электрическую, минуя стадию сжигания. Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – разновидность топливных элементов, окисляющих углеводородное топливо при высокой температуре, как правило, 800-1000 °С. У ТОТЭ есть ряд ограничений, связанных с высокой температурой их применения. Высокая температура увеличивает время запуска и остановки энергетической установки и предъявляет повышенные требования к коэффициентам термического расширения материалов, используемых в ТОТЭ. В связи с этим существует мощное научное, направленное на снижение рабочей температуры ТОТЭ до 600-700 °С, т.е. на создание среднетемпературных ТОТЭ. Для достижения высокой эффективности среднетемпературных ТОТЭ, сравнимой с той, что наблюдается в классических ТОТЭ, необходимо решить ряд вопросов, технических и материаловедческих трудностей. Один из этих вопросов – создание твёрдого электролита, с достаточной ионной проводимостью при этих температурах, фазовой стабильностью и химической стабильностью в широком диапазоне парциальных давлений кислорода. Кроме того, создаваемый электрод должен быть химически устойчив по отношению к материалу электродов.

Настоящий тезис посвящен краткому рассмотрению различных вариантов электролитов для среднетемпературных ТОТЭ. В особенности, будут освещены перспективы и трудности использования диоксида циркония, легированного оксидом скандия (ScSZ). Существуют несколько видов твёрдых электролитов, которые могут быть использованы в среднетемпературных ТОТЭ. Первый из них – протонные проводники, чаще всего, основанные на церате или цирконате бария, а также их различных модификациях. Протонные проводники этого типа имеют недостаток: несмотря на высокую проводимость, они оказываются уязвимы

к воздействию водных паров и углекислого газа, получающихся при окислении топлива.

Второй тип электролитов – обширное семейство кислород-проводящих керамик. Среди них можно выделить материалы на основе допированного галлата лантана (LSGM - Lanthanum Strontium Gallium Magnesium) [3], электролиты из легированного оксида церия [6] и электролиты на основе легированного диоксида циркония [4]. Первые демонстрируют высокую ионную проводимость, но ограниченную фазовую стабильность, вызванную их сложным химическим составом. Электролиты на основе диоксида церия имеют наибольшую проводимость среди ионных проводников со структурой флюорита. Ограниченность их использования связана со склонностью иона Ce^{4+} к восстановлению до Ce^{3+} при низких парциальных давлениях кислорода (со стороны топливного электрода). Это превращение сопровождается появлением нежелательной электронной проводимости электролита и его растрескиванием.

Ионная проводимость, фазовая и химическая стабильность керамики на основе диоксида циркония сильно зависят от типа и концентрации используемого допанта. Наибольших значений при 600-700 °С удаётся добиться при использовании в качестве легирующего оксида Sc_2O_3 . Диоксид циркония, легированный оксидом скандия (ScSZ – Scandia Stabilized Zirconia), несколько уступает в проводимости оксиду церия, но сильно выигрывает в химической стабильности в восстанавливающей среде и в инертности по отношению к электродам. К сожалению, у этого материала тоже есть недостаток: склонность к спонтанному превращению высокопроводящей кубической фазы в низкопроводящую ромбоэдрическую при понижении температуры до 500-600 °С. Этот переход снижает проводимость ScSZ на 1-2 порядка, но и сопровождается нежелательным изменением линейных размеров электролита [1].

Нежелательное фазовое превращение возможно подавить, вводя в ScSZ дополнительные добавки. Основным механизмом действия добавок – изменение параметра решётки и длины связи ион металла – ион кислорода. Это разрушает атомные конфигурации, удобные для агрегации кислородных вакансий, и, тем самым, затрудняет фазовый переход в ромбоэдрическую фазу.

Наиболее распространённая добавка – оксид церия, который вводят в концентрациях близких к 1 %, что позволяет стабилизировать кубическую фазу ZrO_2 , не сильно увеличивая концентрацию легко восстанавливающихся ионов Ce^{4+} [5]. Другая распространённая добавка – оксид висмута [2]. Он ограниченно растворим в решётке ZrO_2 и выступает скорее в качестве добавки, облегчающей спекание, меняющей конфигурацию зеренных границ и способствующих перераспределению кислородных вакансий в объеме зерна. Существует ещё ряд более экзотических добавок, в разной степени улучшающих фазовую стабильность ScSZ. К ним можно отнести, например, Nb_2O_5 , MnO_2 , Y_2O_3 .

В целом, этой теме посвящено немало научных работ, но они разрознены и нет ярко выраженного общего понимания того, как можно модифицировать состав и структуру ScSZ, чтобы обеспечить их использование в среднетемпературных ТОТЭ. Мы провели исследования, посвященные совместному допированию ScSZ электролитов комбинацией оксидов висмута, церия и кальция. Каждый из оксидов выполнял свою функцию: оксид висмута выступал как агент, способствующий спеканию керамики. Кроме того, Bi_2O_3 частично подавлял нежелательный переход из кубической в ромбоэдрическую фазу диоксида циркония. Добавки оксидов церия и кальция служили для окончательного подавления этого фазового перехода. При этом было необходимо соблюдать баланс между этими добавками, чтобы не допустить падения ионной проводимости (вызываемого CaO) и слишком высокой нестабильности в восстанавливающей среде (связано с добавлением CeO_2).

На первом этапе исследования мы исследовали влияние отдельного допирования парами оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{CaO}$ на фазовый состав и ионную проводимость электролита. Полученные результаты представлены в таблице 1, где подчёркнуты значения проводимости, большие чем у исходного (нелегированного) 10ScSZ электролита.

Таблица 1.

Ионная проводимость Bi,Ce-ScSZ и Bi,Ca-ScSZ электролитов. Концентрация Bi_2O_3 - 0,5 мол. %

		Bi-Ce				Bi-Ca			
		0 % CeO ₂	0,5% CeO ₂	1% CeO ₂	1,5% CeO ₂	0 % CaO	0,5% CaO	1% CaO	1,5% CaO
Проводимость, См/см	600 °С	0,0141	0,0138	0,0142	0,0163	0,0141	0,0121	0,0119	0,0097
	800 °С	0,1176	0,1181	0,1233	0,1231	0,1176	0,1058	0,1011	0,0844
Содержание ромбоэдрической фазы, %		25	10	0	0	25	0	0	0

Мы старались удерживать концентрации CeO₂ и CaO в пределах 0,5 % по указанным выше причинам. Выбирая различные соотношения CeO₂ и CaO при фиксированной концентрации Bi₂O₃, мы получили следующие результаты (таблица 2).

Таблица 2.

Ионная проводимость и фазовый состав Bi,Ce,Ca-ScSZ электролитов.
Обозначения: CeXCaY - концентрация CeO₂ - 0,X %; концентрация CaO - 0,Y %.

		Ce5Ca0	Ce4Ca1	Ce3Ca2	Ce2Ca3	Ce1Ca4	Ce0Ca5
Проводимость, См/см	600 °С	0,0138	0,0137	0,0134	0,0129	0,0124	0,0119
	800 °С	0,1181	0,1168	0,1150	0,1113	0,1082	0,1051
Содержание ромбоэдрической фазы, %		10	3	0	0	0	0

Как видно из таблицы 2, использованием комбинированной стабилизации нам удалось добиться полного подавления нежелательного фазового превращения и при этом сохранить ионную проводимость выше, чем у исходного 10ScSZ электролита. Отдельно стоит отметить, что эти результаты нам удалось получить, используя малые концентрации оксида церия, что позволяет рассчитывать на стабильность фазового состава электролита при работе ТОТЭ.

Список литературы:

1. Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishai N. Electrical conductivity of the ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln= lanthanides) system // Solid State Ionics, 1999, vol. 121, N1, 133-139.
2. Hirano M., Oda T., Ukai K., Mizutani Y. Effect of Bi₂O₃ additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties // Solid State Ionics, 2003, vol. 158, pp. 215-223.
3. Hwang C. S., Hwang T. J., Tsai C. H., Chang C. L., Yang S. F., Wu M. H., Fu C. Y. Effect of plasma

spraying power on LSGM electrolyte of metal-supported solid oxide fuel cells // *Ceram. Int.*, 2017, vol. 43, pp. S591-S597.

4. Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // *Prog. Mater. Sci.*, 2015, vol. 72, pp. 141-337.

5. Mizutani Y., Hisada K., Ukai K., Sumi H., Yokoyama M., Nakamura Y., Yamamoto O. From rare earth doped zirconia to 1 kW solid oxide fuel cell system // *J. Alloys Compd.*, 2006, vol. 408, pp. 518-524.

6. Wang F., Lyu Y., Chu D., Jin Z., Zhang G., Wang D. The electrolyte materials for SOFCs of low-intermediate temperature // *Mater. Sci. Technol.*, 2019, vol. 35, N13, pp. 1551-1562.