

УДК 666.3: 539.4.015

## ПІДВИЩЕННЯ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ МАТЕРІАЛУ АНОДА ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ ЦИКЛІЧНОЮ ВІДНОВЛЮВАЛЬНО-ОКИСНЮВАЛЬНОЮ ТЕРМІЧНОЮ ОБРОБКОЮ

Б. Д. ВАСИЛІВ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Запропоновано циклічну термічну обробку кераміки ScCeSZ–NiO, кожний окремий цикл якої полягає у відновленні матеріалу у високочистому водні (99,99 vol.%H<sub>2</sub>, надлишковий тиск 0,12 МПа) упродовж 4 h при 600°C та подальшому окисненні в повітрі (без надлишкового тиску) за цих же умов. Це дає можливість після третього циклу обробки одержати матеріал зі стабілізованою і підвищеною електропровідністю, незважаючи на понижений вміст оксиду нікелю.

**Ключові слова:** кераміка, паливна комірка, водень, висока температура, відновлювально-окиснювальна обробка, електропровідність.

Керамічний поруватий матеріал ScCeSZ–NiO з підвищеним стартовим вмістом оксиду нікелю (65...75 wt.%) після відновлення у водні має високу електропровідність [1], через що його можна успішно використовувати для виготовлення анодів твердооксидних паливних комірок. Однак відновлені упродовж 4...5 h аноди мають дуже низьку міцність [2]. Значно міцніші відновлені аноди зі стартовим вмістом оксиду нікелю 40...50 wt.%, однак, вони не задовольняють вимог до електропровідності.

Мета праці – дослідити зміну електроопору під час відновлювально-окиснювальної термічної обробки кераміки ScCeSZ–50 wt.%NiO для встановлення умов стабілізації її структури й підвищення електропровідності.

**Матеріали і методика випроб.** Досліджували кераміку системи ScCeSZ (оксид цирконію ZrO<sub>2</sub>, стабілізований додаванням 10 mol.% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та 1 mol.% CeO<sub>2</sub>), модифіковану 50; 65 і 75 wt.% NiO. Зразки матеріалу мали форму дисків діаметром 25 mm й товщиною 1 mm. Електропровідність (електричний опір) матеріалу визначали у спеціально розробленій герметичній камері за високої (до 600°C) температури у високочистому водні (99,99 vol.% H<sub>2</sub>) та в суміші аргону з воднем (Ar + 5 vol.% H<sub>2</sub>) [3], де торцьові поверхні опорних кілець під незначним навантаженням зразка замикають контакти електричного кола, на які тераомметром Е6-13 подають напругу 100 V. За таким принципом безперервно реєструють у часі поточні значення електроопору зразка. Під час випробувань всі вимірювані сигнали датчиків надходять через аналогово-цифровий перетворювач Е14–140/D до ПК.

Мікроструктурний аналіз виконували на оптичному мікроскопі ММР-4. Кількісний електронно-спектральний аналіз розподілу елементів – на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350 Центру електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу при Фізико-механічному інституті НАН України.

**Результати та їх обговорення.** Матеріал анода ScCeSZ–NiO з підвищеним вмістом оксиду нікелю (65...75 wt.%) досягає певного мінімального рів-

ня електроопору після перших кількох хвилин відновлення оксиду нікелю у водні до чистого нікелю, який стабілізується на цьому рівні (рис. 1). Для матеріалу з вмістом оксиду нікелю до 50 wt.% характерний мінімум електроопору, досягнутий уже після кількох хвилин відновлення у водні при 600°C (рис. 1a), проте надалі він зростає. Таким чином, цього вмісту NiO недостатньо для стабілізації електроопору матеріалу анода на мінімальному рівні, оскільки внаслідок дифузії за високої температури металевий Ni коагулює, порушуючи однорідність розподілу в об'ємі матеріалу [1, 4], що зумовлює поступове зростання електроопору після досягнення мінімального рівня. Відновлюючи матеріал у суміші аргону з воднем, не вдається досягти необхідного рівня його електроопору навіть за великого вмісту (до 75 wt.%) NiO (рис. 1b).

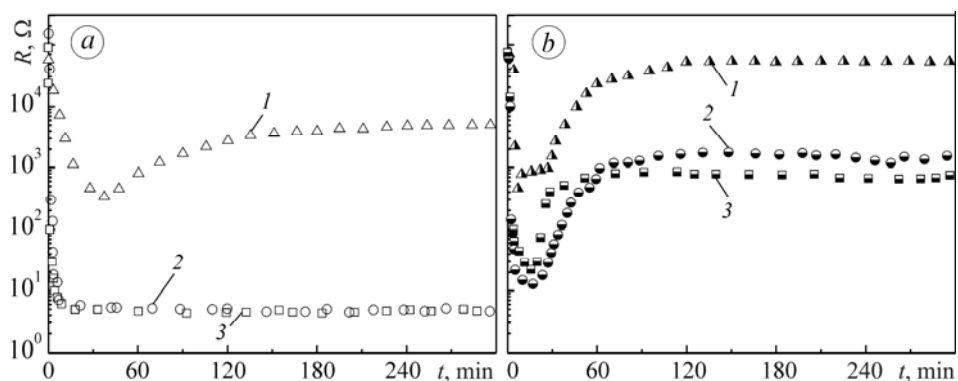


Рис. 1. Часові залежності зміни електроопору кераміки ScCeSZ з 50 (крива 1); 65 (2) та 75 wt.% (3) NiO при 600°C у водні (a) і суміші Ar + 5 vol.% H<sub>2</sub> (b).

Fig. 1. Temporal dependences of electric resistance of ScCeSZ ceramics containing 50 (curve 1); 65 (2) and 75 wt.% (3) NiO at 600°C in hydrogen (a) and Ar + 5 vol.% H<sub>2</sub> mixture (b).

Як захист від коагуляції металевого Ni застосували окиснення у повітрі при 600°C, щоб сформувати оксидні плівки NiO на поверхнях коагульованих частинок. Повний цикл відновлювально-окиснювальної термічної обробки кераміки ScCeSZ–50 wt.%NiO такий: вакуумування (0,133 Pa) камери зі зразком; нагрівання зразка у вакуумі від кімнатної температури до 600°C зі швидкістю 20°C/min; стабілізація упродовж 0,5 h при 600°C; запуск водню (надлишковий тиск 0,12 MPa) і підтримування температури 600°C упродовж 4 h; запуск аргону й вакуумування (0,133 Pa) камери зі зразком; запуск повітря (без надлишкового тиску) й підтримування температури 600°C упродовж 4 h; охолодження зразка у повітрі від 600°C до кімнатної температури зі швидкістю 20°C/min. Оскільки електроопір матеріалу при цьому зростає, його повторно відновлювали за тих самих умов. Так здійснили п'ять циклів відновлення-окиснення для виявлення умов стабілізації електроопору матеріалу анода (рис. 2).

**Перший цикл.** Тут на етапі відновлення після досягнення за 7...10 min мінімуму (9,0 Ω) електроопір матеріалу зростає і через 3 h стабілізується на рівні  $3,3 \cdot 10^3 \Omega$ . На етапі окиснення він додатково зростає упродовж перших 30...40 min до  $4,7 \cdot 10^3 \Omega$  і далі залишається на цьому рівні.

**Другий цикл.** Початок етапу відновлення тут відрізняється суттєво нижчим електроопором, який спадає за 7...10 min до рівня 2,0 Ω і далі впродовж наступних 35...40 min – до 0,8...1,0 Ω та стабілізується на цьому рівні. Окиснення протікає динамічніше, ніж у першому циклі, оскільки електроопір зростає упродовж 3 h більш ніж на порядок – з 1,5 до 37 Ω і далі стабілізується на цьому рівні.

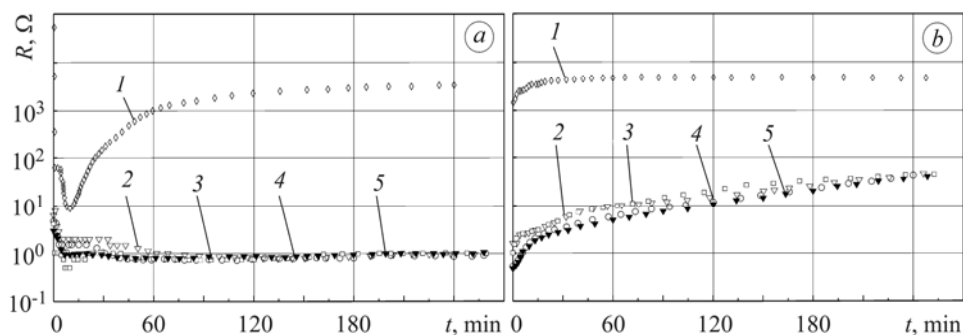


Рис. 2. Часові залежності зміни електроопору кераміки ScCeSZ–50 wt.%NiO упродовж п'яти (криві 1–5) циклів обробки: *a* – етапи відновлення у водні; *b* – етапи окиснення у повітрі.

Fig. 2. Temporal dependences of electric resistance of ScCeSZ–50 wt.%NiO ceramics during five (curves 1–5) cycles of treatment: *a* – stages of reduction in hydrogen; *b* – stages of oxidation in air.

**Третій цикл.** Електроопір на початку відновлення цього циклу незначно нижчий, ніж під час другого. Як і в попередньому циклі, він спадає упродовж перших 7...10 min до мінімуму 0,5 Ω, а далі впродовж 15... 20 min повертається до 0,8...1,0 Ω і стабілізується на цьому рівні (тут криві другого і третього циклів накладаються). Окиснення протікає так само динамічно, як і в другому циклі.

**Четвертий і п'ятий цикли.** Криві електроопору, зняті під час цих циклів на етапах відновлення й окиснення, накладаються. Зміна електроопору практично відповідає третьому циклу. Як бачимо, електроопір матеріалу стабілізується після етапу відновлення третього циклу. Це додатково підтверджують температурні залежності електроопору у вакуумі вихідної й окисненої під час першого і подальших циклів обробки кераміки (рис. 3): поведінка окисненого після другого циклу матеріалу така сама, як і після наступних. Тут уже маємо якісно новий матеріал, електроопір якого не змінюється в діапазоні 20... 600°C і становить  $2,0 \cdot 10^2 \dots 1,7 \cdot 10^3 \Omega$ . Після відновлення у водні при 600°C він стабілізується на рівні 0,8...1,0 Ω.

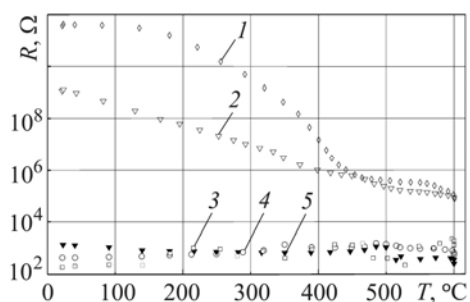


Рис. 3. Температурні залежності електроопору у вакуумі вихідної (крива 1) і окисненої під час першого і подальших циклів обробки (криві 2–5) кераміки ScCeSZ–50 wt.%NiO.

Fig. 3. Temperature dependences of electric resistance in vacuum of as-received (curve 1) and oxidized during the first and the next treatment cycles (curves 2–5) ScCeSZ–50 wt.%NiO ceramics.

Мікроструктурними дослідженнями полірованих поверхонь зразків встановлено, що вихідний матеріал ScCeSZ–50wt.%NiO гомогенний із рівномірним розподілом оксидів ZrO<sub>2</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> та NiO (рис. 4a). Після відновлення у першому циклі утворюються часточки металевого Ni, середній розмір яких 2,0...4,5 μm (світлі вclusions на рис. 4b). Оскільки в кожному циклі обробки на етапі відновлення нові кристали Ni формуються на поверхнях оксидів NiO, то за однакових умов із кожним подальшим циклом розміри часток Ni зменшуються. Відповідно на етапі окиснення з кожним подальшим циклом зростає питома частка облямівки NiO на Ni. Оцінене за площею співвідношення

NiO до Ni матеріалу в окисненому стані після п'ятого циклу становить 5/1 за середнього розміру часток нікелю 0,5...1,5  $\mu\text{m}$  (рис. 4c). Таке безперервне зменшення розмірів первинних кристалів NiO й суттєве подрібнення часточок Ni під час відновлювально-окиснювального циклування спостерігали інші дослідники в анодному матеріалі Ni-YSZ [4]. Таким чином, у п'ятому циклі обробки отримали матеріал із дисперсною структурою, який навіть в окисненому стані переважає за електропровідністю матеріал, відновлений у першому циклі, у 100 разів (див. рис. 2). Це дає можливість використовувати запропонований метод обробки для підвищення електропровідності кераміки ScCeSZ-NiO із економним вмістом оксиду нікелю.

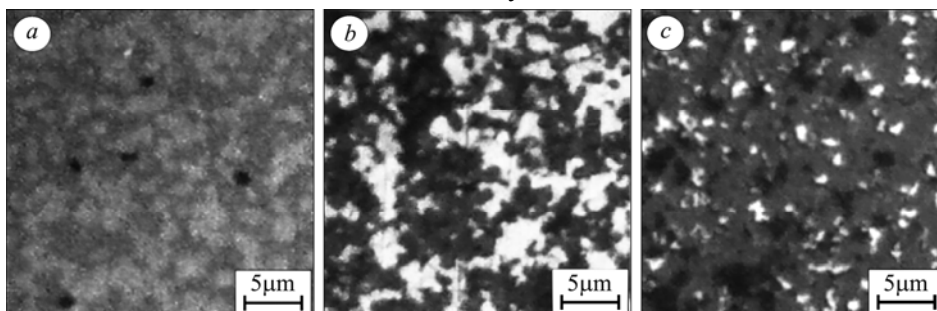


Рис. 4. Мікроструктура кераміки ScCeSZ–50 wt.%NiO у вихідному стані (a), після етапів відновлення першого циклу обробки (b) і окиснення п'ятого циклу обробки (c).

Fig. 4. Microstructure of as-received ScCeSZ–50 wt.%NiO ceramics (a), after the reduction stage of the first treatment cycle (b) and after the oxidation stage of the fifth treatment cycle (c).

#### ВИСНОВКИ

Окиснення у повітрі при 600°C металевго Ni, що утворився в кераміці ScCeSZ–NiO внаслідок відновлення оксиду нікелю у водні, запобігає його коагуляції. Після трьох циклів відновлення-окиснення при 600°C досягнуто стабілізації електропровідності матеріалу анода паливної комірки і забезпечено для кераміки з пониженим вмістом (до 50 wt.%) оксиду нікелю електроопір матеріалу 0,8...1,0  $\Omega$ .

**РЕЗЮМЕ.** Предложена циклическая восстановительно-окислительная термическая обработка керамики ScCeSZ–NiO, каждый отдельный цикл которой – восстановление материала в высокочистом водороде (99,99 vol.%H<sub>2</sub>, избыточное давление 0,12 МПа) в течение 4 h при 600°C и последующее окисление в воздухе (без избыточного давления) в этих же условиях. Это даёт возможность после третьего цикла обработки получить восстановленный материал со стабилизированной и повышенной электропроводностью, несмотря на пониженное содержание оксида никеля.

**SUMMARY.** Cyclic redox thermal treatment of ScCeSZ–NiO ceramics has been proposed. A separate cycle of the treatment consists in reduction of the material in high pure hydrogen (99.99 vol.%H<sub>2</sub>, surplus pressure 0.12 MPa) during 4 h at the temperature 600°C, and following oxidation in air (without surplus pressure) under the same conditions. This allows obtaining after the third cycle of the treatment the reduced material with stabilized and increased electrical conductivity, in spite of reduced nickel oxide content.

1. *Вплив воденьвмісного середовища на фізико-механічні властивості матеріалів паливних комірок* / О. Осташ, О. Васильєв, Б. Василів та ін. // *Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій* / Під заг. ред. В. В. Панасюка. – Львів: ФМІ НАН України, 2009. – С. 623–630.
2. *Механічна поведінка Ni–ZrO<sub>2</sub> анодів керамічних паливних комірок* / Є. Бродніковський, Б. Василів, О. Осташ, О. Васильєв // Там же. – С. 515–520.
3. *Василів Б. Д.* Методика дослідження механічних і фізичних властивостей кераміки в умовах біаксіального згину дискового зразка за схемою кільце–кільце // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2009. – **45**, № 4. – С. 89–92.
4. *Redox cycling of Ni–YSZ anode investigated by TPR technique* / Y. Zhang, B. Liu, B. Tu et al. // *Solid State Ionics*. – 2005. – **176**. – P. 2193–2199.

Одержано 19.01.2010