

УДК 666.3: 539.4.015

ОПТИМІЗАЦІЯ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛУ АНОДІВ ПАЛИВНИХ КОМІРОК

Б. Д. ВАСИЛІВ¹, В. Я. ПОДГУРСЬКА¹, Є. М. БРОДНІКОВСЬКИЙ²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Проаналізовано вплив структурних перетворень у нікелевій фазі під час однократно-го відновлення та відновлювально-окиснювального (redox) циклування за температури 600°C на формування рівнів міцності та електропровідності кераміки YSZ–NiO для анодів-підкладок твердооксидних паливних комірок, отриманої за технологією плакування порошку YSZ оксидом нікелю. Після redox-обробки одержано структуру, що забезпечує поліпшені фізико-механічні характеристики матеріалу.

Ключові слова: керамічна паливна комірка, анод-підкладка, плакування, відновлювально-окиснювальна обробка, структура, електропровідність, міцність.

Кінцевою технологічною операцією обробки NiO-вмісних анодів-підкладок перед експлуатацією в керамічних (твердооксидних) паливних комітках (КПК) є відновлення нікелевої фази у водневовмісному середовищі, щоб досягти необхідної їх електричної провідності. Під час виготовлення анода з механічної суміші порошків NiO і YSZ (оксиду цирконію ZrO₂, стабілізованого 8 mol.% Y₂O₃) складно досягти їхнього рівномірного розподілу в структурі, тому під час відновлення зростають залишкові напруження і знижується його міцність [1, 2]. Натомість, хімічні методи плакування порошку YSZ та просочування керамічної матриці YSZ водним розчином азотнокислої солі нікелю, які використовують для виготовлення електричних контактів, забезпечують рівномірне введення нікелевої фази та не викликають росту залишкових напружень під час відновлення [3, 4]. З їх допомогою вдається досягти вищої міцності кермету YSZ–Ni через менший, ніж у виготовлених із механічної суміші порошків NiO і YSZ анодних матеріалів, вміст оксиду нікелю у вихідній структурі [5].

Одним із дієвих способів підвищення механічної та електрохімічної тривкості NiO-вмісних анодів-підкладок КПК є циклічна відновлювально-окиснювальна обробка (redox-циклування) за температури 600°C [1, 6–11], яка поліпшує міцність кераміки ScCeSZ–NiO на 10...12% [1, 7], а оксиду нікелю NiO – на 61...93% [8]. З цих міркувань доцільно дослідити тенденції впливу redox-циклування на матеріали анода-підкладки КПК, отримані хімічним методом плакування порошку YSZ.

Нижче проаналізовано роль структурних перетворень у нікелевій фазі під час дії відновлювального та окиснювального високотемпературних (600°C) газових середовищ у формуванні рівнів міцності та електропровідності кераміки YSZ–NiO для анодів-підкладок КПК, отриманої за технологією плакування порошку YSZ оксидом нікелю.

Матеріал і методика випробувань. Досліджували зразки матеріалу системи YSZ–NiO, виготовлені в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України. Керамічний порошок для зразків готували за технологією

плакування: водний розчин азотнокислої солі нікелю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ змішували з порошком YSZ і нагрівали до 500°C . Кількість солі розраховували так, щоб отримати необхідний вміст нікелю в кінцевому виробі (аноді). Після випаровування рідини отримали порошок YSZ, плакований оксидом нікелю, де осаджена частка нікелю становила 50 wt.%. З цієї шихти пресували дискові зразки діаметром 23 mm і товщиною 1,2...1,4 mm під тиском 20 MPa і спікали їх у повітрі за температури 1400°C упродовж 2 h. Поруватість спечених зразків, виміряна гідростатичним методом, становила 35...41%.

Зразки обробляли у герметичній камері за певними режимами (вакуум, повітря, водень, суміш аргон–водень; температура 20... 600°C , тиск 0,15 MPa). Однократно відновлювали кераміку (варіанти № 2, 3 і 4 у таблиці) у технологічному ($\text{Ar}-5 \text{ vol.}\% \text{H}_2$) та модельному (99,99 vol.% H_2) водневих середовищах. Redox-обробку (варіант № 5) здійснювали за раніше розробленою схемою [1, 7, 11], одночасно досліджуючи кінетику електропровідності зразків за відомою методикою [12].

Вплив режимів обробки на фізико-механічні властивості кераміки YSZ–NiO

№ варіанта	Стан матеріалу	Середнє значення характеристик		
		σ_f/σ_{f0}	E/E_0	κ , S/m
		%		
1	Вихідний	100	100	– ^{*)}
2	Відновлений у суміші $\text{Ar}-5 \text{ vol.}\% \text{H}_2$ упродовж 1 h	43	33	$6,8 \cdot 10^4$
3	Відновлений у суміші $\text{Ar}-5 \text{ vol.}\% \text{H}_2$ упродовж 4 h	51	25	$9,6 \cdot 10^4$
4	Відновлений у чистому водні (99,99 vol.% H_2) упродовж 4 h	17	14	$5,5 \cdot 10^4$
5	Відновлений після п'яти redox-циклів у суміші $\text{Ar}-5 \text{ vol.}\% \text{H}_2$ за тривалості кожної стадії 1 h	120	126	$6,6 \cdot 10^5$

^{*)} Електропровідність відсутня.

Механічні властивості визначали у повітрі при 20°C за біаксіального згину дискових зразків за схемою “кільце–кільце” [12–14] для матеріалу у вихідному стані (σ_{f0}) і після обробки (σ_f) та оцінювали відносну міцність матеріалу σ_f/σ_{f0} (див. таблицю). Відносну жорсткість E/E_0 , де E – модуль Юнга, визначали за відношенням тангенсів кутів нахилу лінійних ділянок відповідних діаграм “напруження–прогин” для матеріалу після обробки та у вихідному стані [8]. Питому електропровідність (κ) встановлювали за чотириточковою схемою, яка полягала у вимірюванні за заданої сили постійного струму падіння потенціалу між заданими точками зразка [15]. Для мікроструктурного, фрактографічного та кількісного електронно-спектрального аналізу розподілу елементів застосовували сканівний електронний мікроскоп Carl Zeiss EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Результати та їх обговорення. Відновлення тонкої плівки NiO на поверхнях часток ZrO_2 упродовж 1 h (варіант № 2) супроводжується усадкою й виникненням нанопор до $0,2 \mu\text{m}$ у діаметрі в плівці металевого Ni (рис. 1a). Локальний спектральний аналіз (рис. 2a, b, відповідно, для спектрів I і II на рис. 1a) вказує, що певна кількість відновленого нікелю коагулювала, тоді як частина його зали-

шилася на поверхнях часточок ZrO_2 . Ймовірно, що під час перетворення NiO в Ni дещо послаблюється когезивний зв'язок між плівкою та часточками ZrO_2 , про що свідчать чіткіше окреслені їх межі у зламі зразка матеріалу (рис. 1e), ніж це проявляється для вихідного матеріалу (рис. 1d), тобто цей матеріал під механічним навантаженням руйнується за міжзеренним мікромеханізмом. Його міцність становить 43% від міцності матеріалу у вихідному стані (невідновленого) за низької ($6,8 \cdot 10^4$ S/m) електропровідності (див. таблицю).

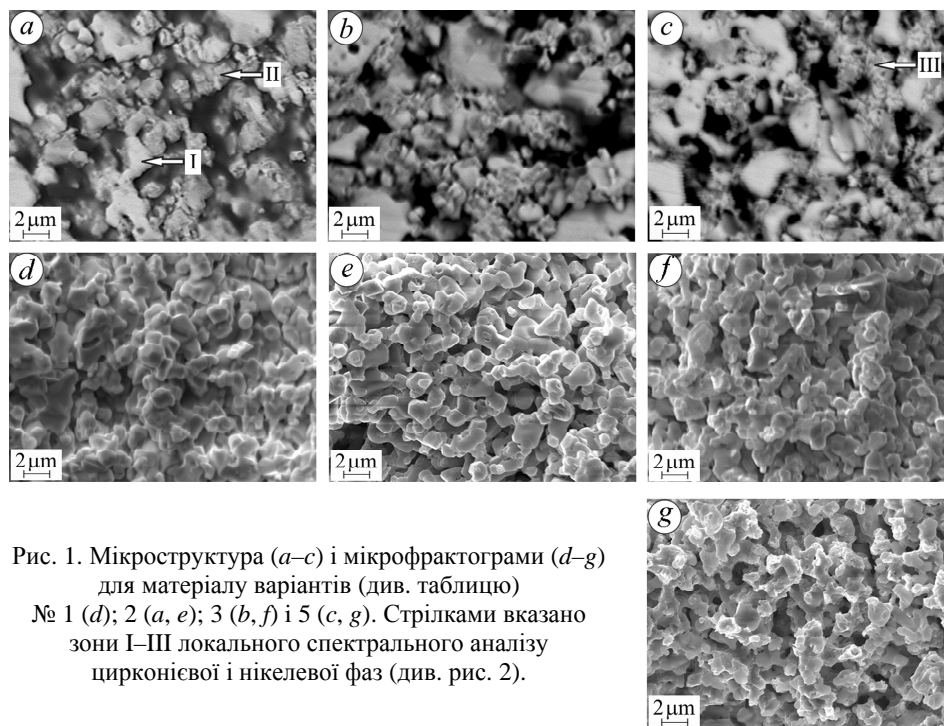


Рис. 1. Мікроструктура (a–c) і мікрофрактограми (d–g) для матеріалу варіантів (див. таблицю) № 1 (d); 2 (a, e); 3 (b, f) і 5 (c, g). Стрілками вказано зони I–III локального спектрального аналізу цирконієвої і нікелевої фаз (див. рис. 2).

Fig. 1. SEM microstructures (a–c) and microfractographs (d–g) for the material of variants (see Table) № 1 (d), 2 (a, e), 3 (b, f), and 5 (c, g). The arrows indicate zones I–III of local spectral analysis of the zirconium and nickel phases (see Fig. 2).

Після витримки впродовж 4 h (варіант № 3) внаслідок повнішого відновлення плівок NiO формується композитна структура, де окремі наночасточки Ni (розміром до $0,5 \mu m$) коагулюють, утворюючи агломерати (до $1,5 \mu m$ у діаметрі), з'єднані в мережу (рис. 1b). Міцність матеріалу становить 51% від його міцності у вихідному стані. Ймовірно, що падіння міцності через втрату когезивного зв'язку під час перетворення NiO в Ni частково тут компенсується підвищеною міцністю утвореної мережі нікелю. Згідно з мікрофрактограмою (рис. 1f) матеріал руйнується за мішаним мікромеханізмом, який охоплює міжзеренний за близько розмішених одна від одної часток ZrO_2 і пластичне руйнування нікелевої мережі. Завдяки цій мережі електропровідність матеріалу підвищується до $9,6 \cdot 10^4$ S/m (див. таблицю).

Під час обробки у чистому водні (варіант № 4) відновлення відбувається ще інтенсивніше з утворенням множинних наночасточок Ni , які далі коагулюють, формуючи агломерати більших розмірів (до $2 \mu m$ у діаметрі), ніж за відновлення в суміші $Ag-5 \text{ vol.}\% H_2$. Сформовані внаслідок злиття нанопор мікротріщини спричиняють руйнування матеріалу під механічним навантаженням за міжзеренним мікромеханізмом, який обґрунтовує падіння міцності до 17% від рівня у вихідному стані. Електропровідність матеріалу $5,5 \cdot 10^4$ S/m.

Для варіанта № 5, як і для № 2, тонкі плівки NiO на поверхнях часток ZrO₂ в суміші впродовж 1 h відновлюються повністю, однак окремі скупчення (агломерати) оксиду нікелю – не на всю глибину. За цикл обробки (відновлення-окиснення) на плівках та агломератах NiO виникають нанопори, які в наступних циклах сприяють кращому проникненню водню вглиб матеріалу. Формується композитна структура (рис. 1с), де частки ZrO₂ покриті тонким шаром з'єднаних у мережу наночасточок Ni (до 0,4 μm у діаметрі), а впереміж із частками цирконієвої фази розташовані більші агломерати майже повністю відновленої нікелевої фази (рис. 2с).

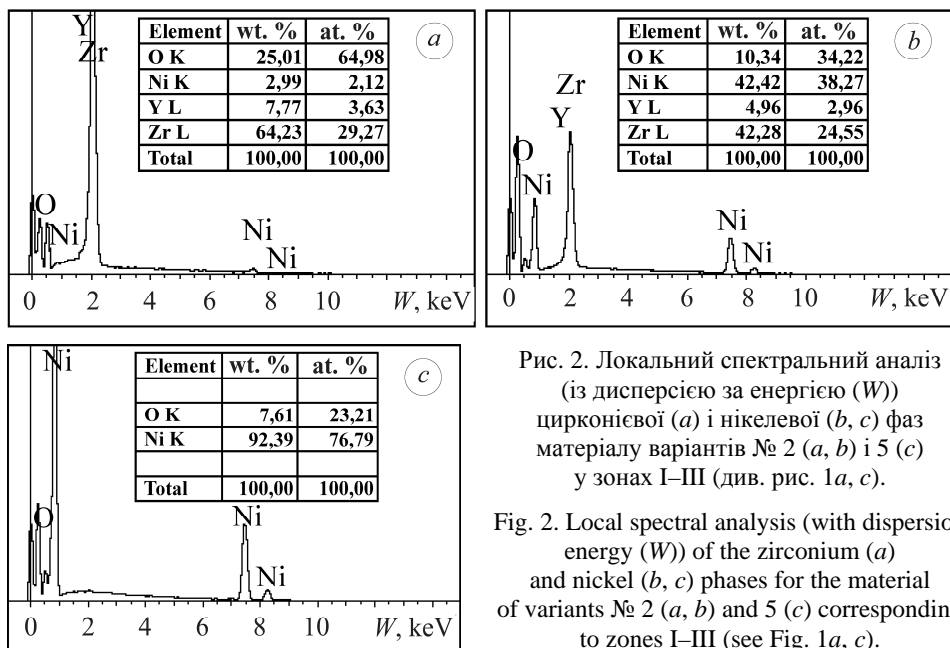


Рис. 2. Локальний спектральний аналіз (із дисперсією за енергією (W)) цирконієвої (a) і нікелевої (b, c) фаз матеріалу варіантів № 2 (a, b) і 5 (c) у зонах I–III (див. рис. 1a, c).

Fig. 2. Local spectral analysis (with dispersion energy (W)) of the zirconium (a) and nickel (b, c) phases for the material of variants № 2 (a, b) and 5 (c) corresponding to zones I–III (see Fig. 1a, c).

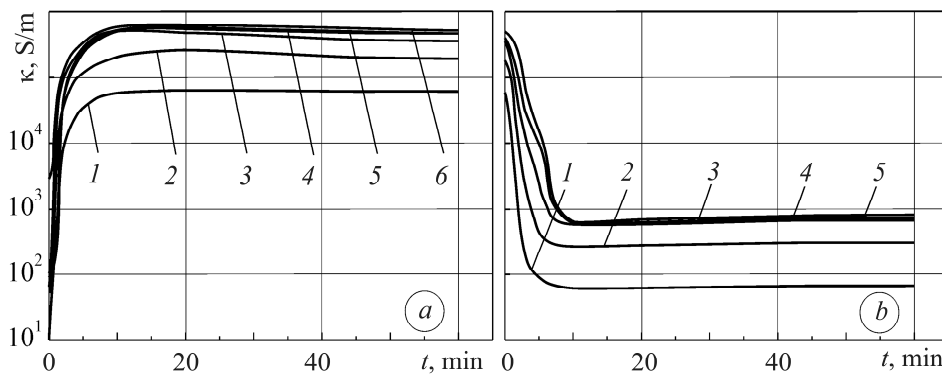


Рис. 3. Часові залежності зміни питомої електропровідності (κ) кераміки YSZ–NiO упродовж п'яти циклів (криві 1–5) redox-обробки на стадіях відновлення в суміші Ar–5 vol.% H₂ (a) й окиснення у повітрі (b) з кінцевим відновленням у суміші (крива б).

Fig. 3. Temporal dependences of specific electrical conductivity (κ) of YSZ–NiO ceramics during five (curves 1–5) cycles of redox-treatment at the stages of reduction in Ar–5 vol.% H₂ mixture (a) and oxidation in air (b) with final reduction in the mixture (curve 6).

Часові залежності зміни питомої електропровідності (κ) кераміки YSZ–NiO упродовж п'яти циклів redox-обробки опосередковано засвідчують таку еволюцію її структури на стадіях відновлення у суміші Ar–5 vol.% H₂ й окиснення у повітрі (рис. 3). Електропровідність матеріалу після кінцевого відновлення (рис. 3а, крива б) становить $6,6 \cdot 10^5$ S/m (у 6–10 разів вища, ніж однократно відновленого).

Через нетривалість (1 h) стадій redox-обробки не відбувається суттєвих об'ємних змін матеріалу й не виникає значних внутрішніх напружень [16, 17], при цьому формується кінцева структура з високою міцністю меж ZrO₂–Ni–ZrO₂. Зафіксований у зламах зразків такого матеріалу мішаний мікромеханізм руйнування, де впереміж із ділянками крихкого відколу керамічної матриці розташовані ділянки в'язкого руйнування відновленого нікелю (рис. 1g), свідчить про вищу, ніж для однократного відновлення (рис. 1e, f), міцність зчеплення часток нікелевої та цирконієвої фаз. Це пояснює зростання міцності на 20% і жорсткості на 26% після redox-обробки порівняно з матеріалом у вихідному стані.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що внаслідок зміни морфології структури кераміки YSZ–NiO, отриманої за технологією плакування порошку YSZ оксидом нікелю, під час її redox-циклування за запропонованими режимами при 600°C утворюється кермет YSZ–Ni з високою міцністю зчеплення часток нікелевої та цирконієвої фаз, що зумовлює зростання міцності та жорсткості у 1,20–1,26 рази порівняно з матеріалом у вихідному стані. Електропровідність матеріалу підвищується у 6–10 разів проти однократно відновленого.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано влияние структурных преобразований в никелевой фазе при однократном восстановлении и восстановительно-окислительном (redox) циклировании при температуре 600°C на формирование уровней прочности и электропроводности керамики YSZ–NiO для анодов-подложек твердооксидных топливных ячеек, полученной по технологии плакирования порошка YSZ оксидом никеля. После redox-обработки сформирована структура, обеспечивающая улучшенные физико-механические свойства материала.

SUMMARY. The influence of structural transformations of the nickel phase during single reduction and redox cycling at a temperature of 600°C on formation of the strength and electrical conductivity of YSZ–NiO anode substrate ceramics for solid oxide fuel cells, prepared by technique of YSZ powder clad with nickel oxide, has been analyzed. After redox treatment, the structure providing the improved physical and mechanical properties of the material has been formed.

1. *Вплив відновлювального і окиснювального середовищ на фізико-механічні властивості керамік ScCeSZ–NiO та YSZ–NiO* / Б. Д. Василів, В. Я. Подгурська, О. П. Осташ та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – **49**, № 2. – С. 5–13.

*(Influence of reducing and oxidizing media on the physicomachanical properties of ScCeSZ–NiO and YSZ–NiO ceramics / B. D. Vasylyv, V. Ya. Podhurs'ka, O. P. Ostash et al. // Materials Science. – 2013. – **49**, № 2. – P. 135–144.)*

2. *Microstructural changes in NiO–ScSZ composite following reduction processes in pure and diluted hydrogen* / M. Andrzejczuk, O. Vasylyev, I. Brodnikovskiy et al. // *Materials Characterization*. – 2014. – № 87. – P. 159–165.
3. *Gorte R. J. and Vohs J. M. SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons* // *J. of Catalysis*. – 2003. – **216**. – P. 477–486.
4. *Виготовлення остового аноду для керамічних паливних комірок та дослідження його механічної поведінки* / С. М. Бродніковський, М. М. Бричевський, В. І. Чедрик та ін. // *Электронная микроскопия и прочность материалов*. – К.: ИПМ НАН Украины, 2010. – Вып. 17. – С. 97–101.
5. *Бродніковський С. М. Анод керамічної паливної комірки (огляд)* // Там же. – К.: ИПМ НАН Украины, 2013. – Вып. 19. – С. 146–150.

6. Redox cycling of Ni-YSZ anode investigated by TRP technique / Y. Zhang, B. Liu, B. Tu et al. // *Solid State Ionics*. – 2005. – **176**. – P. 2193–2199.
7. Оптимізація властивостей композита 10Sc1CeSZ–NiO відновлювально-окиснювальною обробкою / О. П. Осташ, Б. Д. Василів, В. Я. Подгурська та ін. // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2010. – **46**, № 5. – С. 76–81.
(*Optimization of the properties of 10Sc1CeSZ–NiO composite by the redox treatment* / О. П. Осташ, В. Д. Vasylyv, V. Ya. Podhurs'ka et al. // *Materials Science*. – 2011. – **46**, № 5. – P. 653–658).
8. Структурні перетворення в NiO-вмісному аноді керамічних паливних комірок під час його відновлення та окиснення / В. Я. Подгурська, Б. Д. Василів, О. П. Осташ та ін. // Там же. – 2013. – **49**, № 6. – С. 87–92.
(*Structural transformations in the NiO-containing anode of ceramic fuel cells in the course of its reduction and oxidation* / V. Ya. Podhurs'ka, B. D. Vasylyv, O. P. Ostash et al. // *Materials Science*. – 2014. – **49**, № 6. – P. 805–811).
9. Faes A., Hessler-Wyser A., and Zryd A. A Review of RedOx Cycling of Solid Oxide Fuel Cells Anode // *Membranes*. – 2012. – № 2. – P. 585–664.
10. US Patent. Preconditioning treatment to enhance redox tolerance of solid oxide fuel cells / A. Wood, D. Waldbillig. – № 8029946, October 04, 2011.
11. Патент України № 78992. Спосіб обробки NiO-вмісних анодів твердооксидної паливної комірки / Б. Д. Василів, О. П. Осташ, В. Я. Подгурська, О. Д. Васильєв. – Опубл. 10.04.13; Бюл. № 7.
12. Василів Б. Д. Методика дослідження механічних і фізичних властивостей кераміки в умовах біаксиального згину дискового зразка за схемою кільце–кільце // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2009. – **45**, № 4. – С. 89–92.
(*Vasylyv B. D. A procedure for the investigation of mechanical and physical properties of ceramics under the conditions of biaxial bending of a disk specimen according to the ring–ring scheme* // *Materials Science*. – 2009. – **45**, № 4. – P. 571–575).
13. Radovic M. and Lara-Curzio E. Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen // *Acta Mater*. – 2004. – **52**. – P. 5747–5756.
14. Effects of powder sizes and reduction parameters on the strength of Ni-YSZ anodes / Y. Wang, M. E. Walter, K. Sabolsky et al. // *Solid State Ionics*. – 2006. – **177**. – P. 1517–1527.
15. Van der Pauw L. J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape // *Philips Research Reports*. – 1958. – **13**. – P. 1–9.
16. Вплив температури відновлювально-окиснювального циклування на структуру й фізико-механічні властивості кераміки YSZ–NiO / О. П. Осташ, Б. Д. Василів, В. Я. Подгурська та ін. // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2014. – **50**, № 4. – С. 81–86.
17. Tikekar N., Armstrong T., and Virkar A. Reduction and reoxidation kinetics of nickel-based SOFC anodes // *J. Electrochem. Society*. – 2006. – **153**. – P. A654–A663.

Одержано 05.12.2014