

УДК 620.187:620.1

Є. М. Бродніковський

АНОД ЯК ОСНОВА КЕРАМІЧНОЇ ПАЛИВНОЇ КОМІРКИ

Керамічна паливна комірка (КПК) є засобом, який екологічно безпечно і високо-ефективно з коефіцієнтом корисної дії більшим за 90%, перетворює хімічну енергію палива в електричну і теплову. Як електрохімічний пристрій, КПК складається з електроліту і електродів, аноду і катоду. Зазвичай комірка будується на аноді, тобто фактично анод є основою усієї комірки. Він не тільки забезпечує проходження хімічних реакцій окиснення палива, а й витримує термомеханічне навантаження у відновному і окисному середовищах. Стаття дає стислий огляд проблем, які вирішуються при створенні структури аноду.

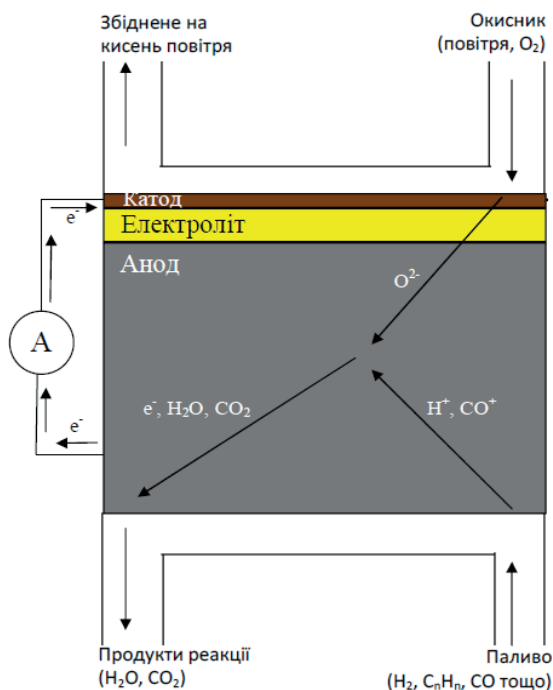
Ключові слова: керамічні паливні комірки, анод, структура.

Перетворення енергії паливного газу (водню, вугле-водневого газу, аміаку, метангідрату, сірководню, гідразину тощо) у електричну в традиційній тепловій енергетиці є шкідливим екологічно, затратним і багатостадійним процесом, який зазвичай забезпечує коефіцієнт корисної дії на рівні циклу Карно для теплових машин, який навіть теоретично становить лише 38%. Високо-ефективною (ККД до 80%) і екологічно чистою альтернативою є паливні комірки. Продуктами перетворення в них є вода і CO₂. Оксиди азоту не утворюються зовсім через низьку робочу температуру. Одним з найперспективніших видів паливних комірок є цирконієво-керамічні (КПК), що для України, як володаря найбільшого і практично єдиного у північній півкулі родовища піску циркону, очевидно, має неабияке значення.

Окремо взята КПК складається з твердого оксидного електроліту ZrO₂^c (діоксиду цирконію, стабілізованого у кубічній модифікації) та електродів, аноду і катоду, які виводять електрику назовні. Схематично принцип роботи КПК зображено на рисунку. Паливні та окиснюючі гази подаються на анод і катод, відповідно. Електрична енергія генерується у процесі електрохімічного окиснення палива (H₂, C_nH_m, CO, NH₃, N₂H₄ тощо) киснем повітря.

У створенні матеріалів для КПК пласкої конструкції українські науковці досягли значних успіхів [2–6]. Розроблено технологію виготовлення нанодисперсного порошку діоксиду цирконію, стабілізованого 10-мол. % оксиду скандію і 1-мол. % оксиду церію (далі — 10Sc1CeSZ) та 8-мол. % оксиду ітрію (далі — 8YSZ); виготовлено пілотну партію порошку на Вільногірському державному гірничо-металургійному комбінаті (далі — ВДГМК) [2]. Порошок 10Sc1CeSZ відповідає вимогам щодо створення з нього електроліту низькотемпературних (600 °C) КПК. Іонна провідність плівкових електролітів, виготовлених з цього порошку, дорівнює 0,004 С/см при температурі 600 °C, що на порядок краще світових аналогів [4]. Високі властивості плівкових електролітів забезпечуються направленою стовбчастою структурою, яка утворюється за допомогою електронного променя [7].

© Бродніковський Єгор Миколайович, кандидат технічних наук, науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.



Схематичне зображення роботи керамічної паливної комірки

10Sc1CeSZ або 8YSZ (далі — ZrO_2^c) зазвичай додається і до складу електродів (аноду і катоду) для забезпечення сумісності коефіцієнтів термічного розширення з електролітом, але вимоги до порошку щодо його здатності утворення потрібної структури тут інші. Якщо електроліт має бути газонепроникним, що може бути здійснене при практично абсолютній щільності електролітної плівки, то електроди мають

бути високопоруватими з пористістю $>25\%$ для вільного доступу палива чи окисника до реакційної зони і подальшого виводу продуктів реакції назовні.

На сьогодні, пористий кермет $Ni-ZrO_2^c$ залишається найпоширенішим матеріалом для виготовлення аноду КПК через його відповідність більшості вимог до нього [1], незважаючи на те, що досліджується і вже запропоновано декілька альтернативних матеріалів [8].

Для потреб аноду розроблено порошок діоксиду цирконію, з якого відпрацьовано виготовлення кермету $Ni-ZrO_2^c$ як традиційним порошковим методом, так і просочуванням керамічного остову [9].

При розробленні порошкового методу було вивчено вплив властивостей порошку ZrO_2^c (розмір первинних частинок, їхня агломерованість, властивості домішків) на формування структури аноду і його властивості (перш за все, міцність і електрична провідність). Український (ВДГМК) порошок було порівняно з його комерційними аналогами, Прахаіг (США) та ДККК (Японія). Сам наш порошок, який був виготовлений на ВДГМК, завдячуючи своїм морфології (агломеровані нанорозмірні первинні частинки) і хімічному складу, забезпечує високу (20–25%) пористість зразків, виготовлених однобічним пресуванням і спіканні при температурах 1500–1550 °С. За однакових умов виготовлення зразків, його аналоги, Прахаіг (США) і ДККК (Японія), забезпечують поруватість на рівні 15 і 5%, відповідно [6]. Це свідчить про високу структурну жаростійкість поруватих конструкцій, виготовлених з українського порошку.

Критичним явищем при перетворенні композиту $NiO-ZrO_2^c$ в анод є відновлення нікелю і утворення у структурі кермету безперервної мережі металеві Ni -фази. При виготовленні анодів зі звичайної механічної суміші порошків NiO і ZrO_2^c виникають складнощі із забезпеченням їхнього рівномірного розподілу у структурі аноду, що призводить як до зменшення міцності аноду, так і до втрати зв'язності складових у його структурі [5, 10].

Впливати на розподіл нікелю в аноді можна різними методами. Основним напрямком покращення структури аноду є вдосконалення розподілу частинок NiO і ZrO_2^c у шихті через введення нікелевої фази за допомогою хімічних методів [11, 12]: спільного осадження, плакування, синтез горіння, золь-гель тощо. У структурі таких анодів можна побачити [11], що частинки ZrO_2^c вкриті нікелем і, по суті, відокремлені одна від одної. Втрата зв'язності керамічного цирконієвого каркасу в аноді призводить до деградації його структури під час роботи і втрати працездатності КПК в цілому. Традиційним шляхом утворити рівномірний розподіл фаз в аноді надзвичайно складно.

При виготовленні аноду з мідним каталізатором, Cu-8YSZ , була застосована методика просочування керамічного каркасу сіллю міді, через порівняно низьку температуру плавлення оксидів міді [13]. Подібним способом забезпечували і каталітичні властивості аноду $\text{SrTiO}_3\text{-8YSZ}$, у якому нікель вводили у вигляді водного розчину солі $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [14]. Було підмічено, що таке введення нікелю в анод не створює внутрішніх структурних напружень при його окисненні або відновленні через проходження усіх змін об'єму нікелю у середині пор. Дивним є те, що метод просочування, який широко використовується для виготовлення електричних контактів, практично не освітлено в літературі, присвяченій КПК. По своїй суті він мав би ідеально забезпечувати структурну зв'язність складових трифазного аноду $\text{ZrO}_2^c\text{-Ni}$ – пора. Наші спроби застосування методу просочування для виготовлення аноду показали позитивний результат по створенню мережі нікелю в порах керамічного остову [15]. Для забезпечення зв'язної мережі нікелю було проведено 8–12 циклів просочування. При відпрацюванні методики було виявлено необхідність контролю розмірів каналів пор, які можуть бути завузькими і завадити вільному введенню водного розчину солі $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Позбавитись закупорювання каналів пор керамічного остову у процесі просочування можна через застосування відновного або інертного середовища при розкладанні осадженої (введеної) солі після кожного циклу просочування. Основна мета використання даного методу була виправдана – міцність анодів після введення нікелевої фази не була меншою за міцність вихідного керамічного остову. Отже, дана методика дозволяє створювати аноди з прогнозованою міцністю, чого важко досягти при традиційному виготовленні анодів з суміші порошків NiO і ZrO_2^c . Не дивлячись на складність і стадійність проведення просочування, даний метод має перспективи використання його підходів при створенні технології серійного виробництва анодів КПК.

Висновки

Не зважаючи на те, що вже виконано багато досліджень щодо вдосконалення властивостей, структури анодів КПК і пошуку нових альтернативних матеріалів для них, кермет Ni-ZrO_2^c залишається найпоширенішим. Він практично відповідає усім вимогам і має порівняно низьку вартість. Втім, ще залишаються певні складнощі щодо забезпечення стабільності структури анодного композиту у часі, до кінця не вирішені проблеми з закоксуванням місць проходження реакції при використанні вуглеводневого палива. Треба також додати, що останні вдалі доробки виготовлення КПК-батареї виконані на основі традиційних матеріалів, анод — з Ni-ZrO_2^c , електроліт — з ZrO_2^c . Отже прогрес розвитку КПК матеріалів відбувається перш за все через розроблення і застосування нових методів виготовлення складових КПК та вдосконалення їхньої структури, а не через впровадження нових матеріалів.

II. Результати наукових досліджень

Твердоокисний топливний елемент (ТОТЭ) является устройством, которое экологически безопасно и высокоэффективно с КПД больше 90%, преобразует химическую энергию топлива в электрическую и тепловую. Как электрохимический устройство, КПК состоит из электролита и электродов — анода и катода. Обычно ТОТЭ создается на аноде, то есть фактически анод является основой всей ячейки. Он не только обеспечивает протекание химических реакций окисления топлива, но и выдерживает термомеханические нагрузки в восстановительной и окислительной средах. Статья дает краткий обзор проблем, которые решаются при создании структуры анода.

Ключевые слова: твердоокисный топливний елемент, анод, структура.

Solid oxide fuel cell (SOFC) is a device which environmentally safe and high-efficiently ~90%, converts the chemical energy of fuels into electricity and heat. As electrochemical device, SOFC consists of the electrolyte and electrodes: the anode and cathode. Usually SOFC is constructed on the anode-substrate; in fact the anode is the basis of whole cells. It not only provides chemical reactions of fuel oxidation, but also it is exposed to thermomechanical stress in reduction and oxidation environments. The article gives a brief overview of the problems to be solved when manufacturing of the anode with required structure.

Keywords: solid oxide fuel cell, anode, structure.

1. *Wincewicz K. C. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives / K. C. Wincewicz, J. S. Cooper // J. Power Sources, 2005. – 140. – P. 280–296.*
2. *Grzonka J. Characterization of Sc₂O₃&CeO₂-Stabilized ZrO₂ Powders Via Co-Precipitation or Hydrothermal Synthesis / J. Grzonka, V. Vereshchak, O. Shevchenko, O. Vasylyev, K. Kurzydłowski // Microsc. Microanal. 19, S5, 29–32, 2013.*
3. *Vasylyev O. NiO-10Sc1CeSZ anode: Structure and mechanical behavior / O. Vasylyev, I. Brodnikovskiy, M. Brychevskiy et al. // Narottam P. Bansal, Wiley., 2007. – 28(4). – P. 437.*
4. *Vasylyev O. Structural, mechanical, and electrochemical properties of ceria doped Scandia stabilized zirconia / O. Vasylyev, A. Smirnova, M. Brychevskiy, I. Brodnikovskiy // Mat. Sci. nanostruct. – 2011. – No. 1. – P. 70–80.*
5. *Васильєв Б. Д. Вплив відновлювального і окиснювального середовищ на фізико-механічні властивості керамік ScCeSZ–NiO та YSZ–NiO / Б. Д. Васильєв, В. Я. Подгурська, О. П. Остах та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. – Т. 49, № 2. – С. 5–13.*
6. *Бричевський М. М. Вплив температури спікання на структуру та механічну поведінку 1Ce10ScSZ кераміки / М. М. Бричевський, О. Д. Васильєв, Є. М. Бродніковський та ін. // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів, Праці ІПМ НАН України, Київ, 2013. – Вип. 19. – С. 169–183.*
7. *Васильєв О. Д. Керамічна паливна комірка на металокерамічній основі. О. Д. Васильєв, Л. М. Ушкалов, О. Ю. Коваль та ін. // Фундаментальні проблеми водневої енергетики / за ред.: В. Д. Походенка, В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна. – К.: КІМ, – 2010. – 496 с.*
8. *Recent Progress in the Development of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells Peter I. Cowin, Christophe T. G. Petit, Rong Lan, John T. S. Irvine, and Shanwen Tao Adv. Energy Mater. 2011, 1, 314–332.*
9. *Бродніковський Є. М. Виготовлення остового аноду для керамічних паливних комірок та дослідження його механічної поведінки / Є. М. Бродніковський, М. М. Бри-*

- чевський, В. І. Чедрик та ін. // Зб. наук. праць ІПМ НАНУ Електронна мікроскопія і міцність матеріалів, – 2010. – Вип. 17. – С. 97–101.
10. *Бродніковський С. М.* Вплив вмісту NiO на механічні і каталітичні властивості аноду керамічної паливної комірки / С. М. Бродніковський, М. М. Бричевський, Б. Д. Василів та ін. // Зб. наук. праць ІПМ НАНУ Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2008. – Випуск 15. – С. 126–130.
 11. *Pratihari S. K.* Processing microstructure property correlation of porous Ni–YSZ cermets anode for SOFC application / S. K. Pratihari, A. Dassharma, H. S. Maiti // *Mat. Res. Bull.*, 2005. – 40(11). – P. 1936–1944.
 12. *Duran P.* Processing and characterization of nickel oxaid/zirconia/composite prepared by polymeric complex solution synthesis / P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure // *J Europ. Ceram. Soc.*, 2003. – 23. – P. 2125–2133.
 13. *Gorte R. J.* SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons / R. J. Gorte, J. M. Vohs // *J Catalysis*, 2003. – 216. – P. 477–486.
 14. *Fu Q.* An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells / Q. Fu, F. Tietz, D. Sebold et. al. // *J. Powder Sources*, 2007. – 171. – P. 663–669.
 15. Виготовлення остового аноду для керамічних паливних комірок та дослідження його механічної поведінки / С. М. Бродніковський, М. М. Бричевський, В. І. Чедрик та ін. // Зб. наук. праць ІПМ НАНУ Електронна мікроскопія і міцність матеріалів, 2010. – Вип. 17. – С. 97–101.