

Вплив відновлювального і окиснювального середовищ на структуру і фізико-механічні властивості кераміки YSZ—NiO для анодів-підкладок керамічної паливної комірки

Б. Д. Василів, В. Я. Подгурська, Є. М. Бродніковський*,
О. П. Осташ, О. Д. Васильєв*

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів,
e-mail: vasyliv@ipm.lviv.ua

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: bregor@ukr.net

Досліджено вплив відновлювально-окиснювальної обробки (відокс-цикування) за 600 °С на структуру, міцність і електропровідність кераміки 8YSZ—50NiO як матеріалу анодів-підкладок керамічних (твердооксидних) паливних комірок для вибору режиму його обробки. Структуру зразків вивчали за допомогою методів мікроструктурного, спектрального і мікрофрактографічного аналізів; міцність досліджували методом триточкового згину; питому електричну провідність — чотириточковим методом. Досягнуто позитивного впливу циклічної відновлювально-окиснювальної обробки (відокс-цикування) за 600 °С на фізико-механічні характеристики анодів-підкладок для керамічних паливних комірок. Після такої обробки керамічних анодів 8YSZ—50NiO, яка охоплює етапи нагрівання до фіксованої температури у вакуумі, відновлення у водневовмісному газовому середовищі вже нагрітого матеріалу, дегазациї та окиснення у повітрі за цієї ж температури, сформовано структури, які забезпечують порівняно з однократним відновленням у 1,3—2 рази вищу міцність та у 2,3—2,8 рази вищу електропровідність цих виробів.

Ключові слова: керамічна паливна комірка, анод-підкладка, кераміка ZrO_2 —NiO, кермет ZrO_2 —Ni, відновлювально-окиснювальна обробка, структура, електропровідність, міцність.

Вступ

Паливні комірки — це електрохімічні прилади, які перетворюють хімічну енергію палива в електричну та тепло без проміжного етапу згоряння. Вони є ідеальним джерелом енергії для транспорту, стаціонарних та мобільних енергетичних станцій, оскільки мають значно більший коефіцієнт ефективності, ніж традиційні енергоперетворювальні системи, і суттєво нижчий рівень емісії порівняно з двигунами внутрішнього згоряння. Керамічні (твердооксидні) паливні комірки (КПК) завдяки універсальності (споживають усі відомі види палива і слабо реагують на його чистоту) вже зараз демонструють високі економічні показники.

Ключовими проблемами, що потребують розв'язання, надалі залишаються деградація властивостей окремих елементів КПК і оптимізація їх будови як шаруватих макрокомполімерів [1, 2]. Основним обмеженням технології виготовлення КПК з анодами-підкладками є чутливість NiO-вмісної

© Б. Д. Василів, В. Я. Подгурська, Є. М. Бродніковський, О. П. Осташ,
О. Д. Васильєв, 2013

структури до зміни середовища від відновлювального до окиснювального, що може траплятися внаслідок аварійного просочування повітря в паливні протоки через розгерметизацію системи.

На етапі запуску КПК, коли внаслідок відновлення оксиду нікелю анод доводять до робочого стану, об'єм нікелевої фази суттєво зменшується [3]:

$$\Delta V_{\text{red}} = \frac{V_{\text{Ni}} - V_{\text{NiO}}}{V_{\text{NiO}}} = -41,6\%. \quad (1)$$

Цей ефект спричинює зростання поруватості анода. Під час повторного окиснення об'єм нікелевої фази зростає:

$$\Delta V_{\text{ox}} = \frac{V_{\text{NiO}} - V_{\text{Ni}}}{V_{\text{Ni}}} = -71,2\%. \quad (2)$$

Тобто оксид нікелю під час цього процесу збільшується в об'ємі проти початкового, який він займав у керамічному остові цирконієвої фази. Це відбувається внаслідок зміни його морфології, зокрема збільшення поруватості.

Мета дослідження — проаналізувати вплив відновлювально-окиснювальної обробки (відокс-циклування) за 600 °С на структуру, міцність і електропровідність кераміки YSZ—NiO як матеріалу анодів-підкладок КПК для вибору режиму його обробки.

Матеріали і методика випробувань

Досліджували кераміку анода-підкладки 8YSZ—50NiO (оксид цирконію, стабілізований 8% (мол.) Y₂O₃, з додатком 50% (мас.) NiO), яка виготовлена в Forschungszentrum Jülich — Дослідному Центрі "Юліх" у Німеччині.

Призматичні зразки розміром $t \times W \times L_1 = 1 \times 5 \times 25$ мм (рис. 1) вирізали з анодів КПК розміром 1 × 50 × 50 мм і обробляли за певними режимами у високотемпературному середовищі (вакуум, повітря, водень, суміш аргон—водень; температура — 20—600 °С, тиск — 100—200 кПа). Однократно відновлювали кераміку (варіанти R1—R4, табл. 1) у модельному (99,99% (об'ємн.) H₂) та технологічному (Ar—5% (об'ємн.) H₂) водневих середовищах. Відокс-обробку (варіанти RO1—RO4, табл. 2) здійснювали впродовж трьох або п'яти циклів у водневомісному середовищі (чистому водні або суміші Ar—H₂) та у повітрі за такою схемою [4—6]: нагрів у вакуумі від 20 до 600 °С; відновлення у водневомісному середовищі впродовж 4 год при 600 °С; вакуумування; окиснення на повітрі впродовж 4 год при 600 °С; охолодження в повітрі до 20 °С. Після відокс-циклування матеріал відновлювали у водневомісному середовищі й охолоджували в аргоні (табл. 2). Швидкість нагрівання та охолодження становила 20 °С/хв, оскільки її зміна в діапазоні 3—20 °С/хв не суттєво впливає на властивості таких матеріалів [4, 5].

Фізико-механічні властивості матеріалу досліджували у повітрі при 20 °С. Зразки випробовували за

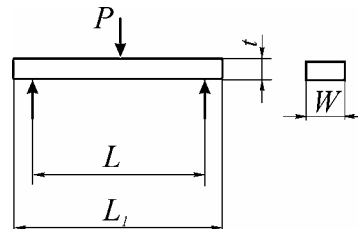


Рис. 1. Геометрія зразка та схема навантаження.

Т а б л и ц я 1. Вплив режимів обробки кераміки на її міцність і питому електропровідність після однократного відновлення

Варіант	Режими обробки			σ_f / σ_{f0} , %	σ , С/М
	нагрів до 600 °С у середовищі	відновлення 4 ч при 600 °С у середовищі	охолодження у середовищі		
R1	H ₂	H ₂	H ₂	9	*)
R2	Вакуум	H ₂	H ₂	48	7·10 ⁵
R3	Ag—H ₂	Ag—H ₂	Ag—H ₂	70	3·10 ⁵
R4	Вакуум	Ag—H ₂	Ag—H ₂	81	2,7·10 ⁵

*) Електропровідність відсутня через міжзеренну декогезію.

Т а б л и ц я 2. Вплив режимів обробки кераміки на її міцність і питому електропровідність після відокс-циклування

Варіант	Стадії відокс-циклу та його режими					Кількість циклів	σ_f / σ_{f0}^* , %	σ^* , С/М
	I	II	III	IV	V			
	нагрів до 600 °С у середовищі	відновлення 4 ч при 600 °С у середовищі	дегазація	окиснення при 600 °С	охолодження до 20 °С			
RO1	Вакуум	H ₂	0,5 ч, вакуум	4 ч, повітря	Повітря	3	74	9·10 ⁵
RO2		H ₂				5	63	7,5·10 ⁵
RO3		Ag—H ₂				3	84	6·10 ⁵
RO4		Ag—H ₂				5	96	7·10 ⁵

*Характеристики міцності й електропровідності визначали після відокс-циклування і наступного відновлення (за стадіями I і II) з охолодженням в аргоні.

схемою триточкового згину й визначали руйнівні напруження для кераміки у вихідному стані (σ_0) і після обробки (σ_f) з діаграм навантаження—переміщення за максимальним рівнем навантаження $P = P_{\max}$ (рис. 1), використовуючи формулу

$$\sigma_f = \frac{1,5PL}{Wt^2}. \quad (3)$$

Питому електропровідність матеріалу $\sigma = 1/\rho$, де ρ — питомий електроопір, встановлювали у повітрі при 20 °С за чотириточковою схемою [7]. Для мікроструктурного та кількісного електронно-спектрального аналізів розподілу елементів застосовували сканівний електронний мікроскоп Carl Zeiss EVO-40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Результати та їх обговорення Однократне відновлення

Варіант R1. Порівняно з міцністю матеріалу у вихідному стані (невідновленого) після обробки за цим режимом отримано у 10 разів нижчу міцність (табл. 1). Подібні результати подані у праці [8], де

встановлено, що міцність катастрофічно зменшувалася порівняно з вихідним станом і це зумовлено міжфазною декогезією. Зміна швидкості нагріву від 3 до 20 °С/хв не призвела до суттєвого розкиду результатів експерименту. Відомо, що NiO може відновлюватися у водневовмісному газовому середовищі до металевого Ni вже від 280 °С [9]. У той же час металевий Ni утворює в такому середовищі гідриди починаючи від температури 300—350 °С, які в діапазоні 450—480 °С розпадаються [10]. Це суттєво змінює структуру анодного матеріалу, спричиняючи після розпаду гідридів втрату когезивного зв'язку між частинками металевого Ni та керамічним каркасом, а також між самими частинками, і проявляється у виразно низькому рівні міцності внаслідок утворення мережі вторинних тріщин і руйнування вздовж меж між частинками Ni та керамічним каркасом. Електропровідність відсутня через міжзеренну декогезію (табл. 1).

Варіант R2. За цим режимом, на відміну від попереднього, зразки, нагріті у вакуумі до 600 °С, витримували 4 ч й охолоджували у водні (табл. 1). В результаті міцність кермету була нижча, ніж у кераміки у вихідному стані, лише у два рази. Це зумовлено, очевидно, тим, що нагріта у вакуумі кераміка відновлюється при 600 °С, коли (як вже вказано) відсутня небезпека формування гідридів нікелю. За цих умов у керамічному каркасі утворюється наскрізно проникальна мережа з'єднаних між собою частинок відновленого нікелю (рис. 2, а), про що свідчить локальний спектральний аналіз (рис. 2, в, д). Порівняно високу міцність забезпечують керамічний каркас та нікелева мережа, яка зумовлює підвищену пластичність матеріалу. У зламах зафіксовано мішаний механізм руйнування: поруч із ділянками крихкого відколу керамічної матриці розташовано ділянки в'язкого руйнування нікелевих частинок (рис. 2, е), але при цьому немає вторинних тріщин, як після оброблення за варіантом R1. Суцільна мережа когезивно-з'єднаних частинок відновленого нікелю забезпечує електропровідність матеріалу $7 \cdot 10^5$ С/м, що добре узгоджується зі значеннями, отриманими у роботі [11].

Варіант R3. Цей режим вибрано, щоб дослідити відмінності впливу водневовмісної суміші (Ag—H₂) і високочистого водню (табл. 1, варіант R1). Оброблений так матеріал має міцність лише на 30% нижчу, ніж у вихідному стані. Його структура якісно відрізняється від отриманої після відновлення у водні. Тут присутні невідновлені частинки NiO з тонким шаром відновленого нікелю на поверхні. Під час утворення тонкого шару відновленого нікелю не відбувається суттєвих об'ємних змін нікелевої фази, що позитивно впливає на міцність матеріалу (табл. 1). Достатньо високу електропровідність матеріалу ($\sigma = 3 \cdot 10^5$ С/м) забезпечують з'єднані в мережу шари металевого нікелю на поверхнях невідновлених частинок NiO.

Варіант R4. За цим режимом кераміку відновлювали в суміші Ag—H₂ після нагріву до 600 °С у вакуумі (табл. 1). Структура обробленого матеріалу (рис. 2, б) така ж сама, як за варіантом R3, і якісно відрізняється від отриманої після відновлення у водні, оскільки частинки NiO відновлені лише на поверхні. Зміна технологічного середовища не вплинула на структуру цирконієвої фази (рис. 2, г, е). Отже, за таких умов частинки оксиду нікелю не відновлюються повністю, а лише на певну глибину від їх поверхні. Тільки окремі з них (невеликі за розміром) відновлюються на всю глибину. Проте під час утворення тонкого шару відновленого нікелю

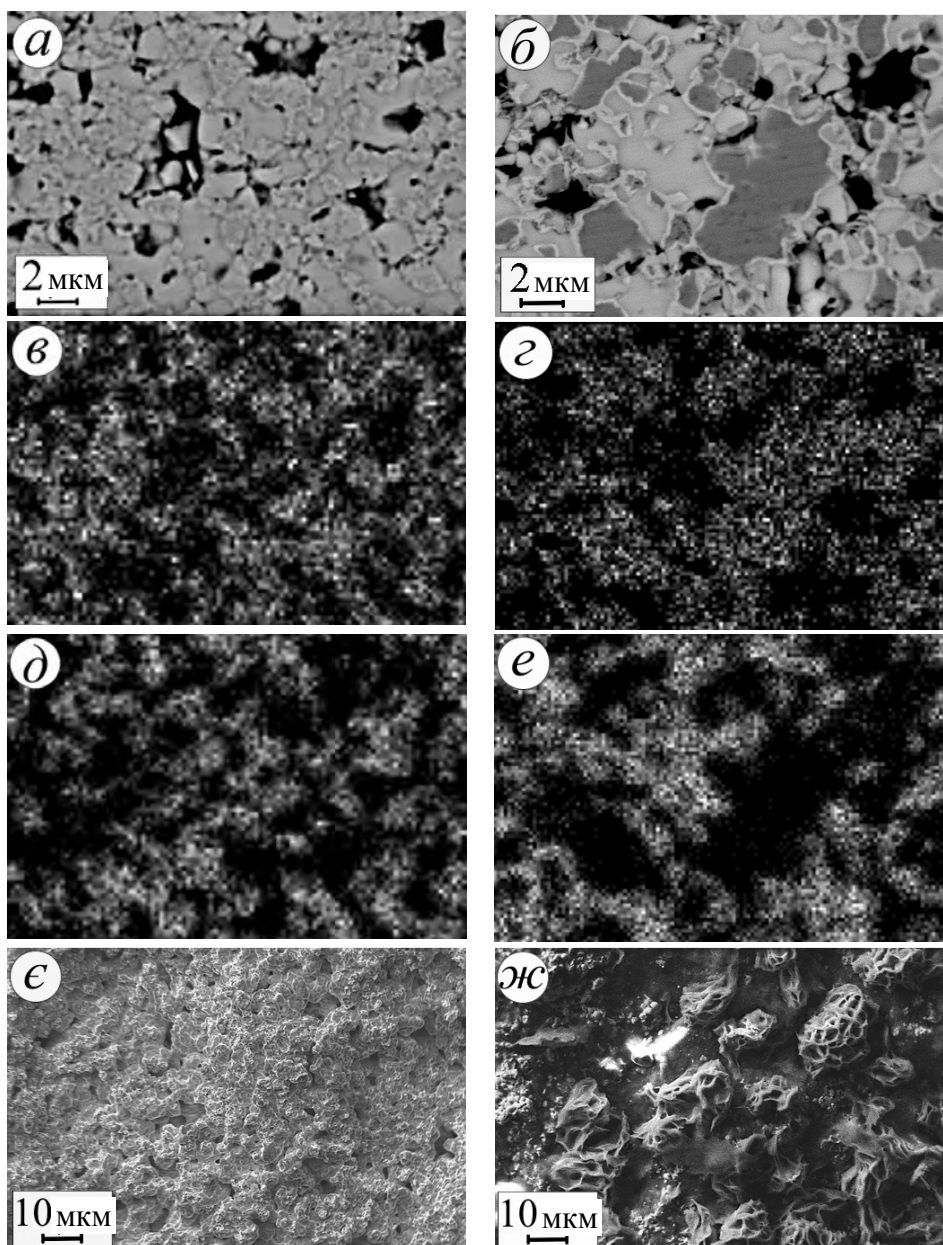


Рис. 2. Мікроструктура (*a, б*), розподіл нікелевої (*в, г*) та цирконієвої (*д, е*) фаз згідно із спектральним аналізом і фрактограми (*є, жс*) зразків кераміки 8YSZ—50NiO після однократного відновлення за варіантами (табл. 1) R2 (*a, в, д, є*) і R4 (*б, г, е, жс*).

не відбувається суттєвих об'ємних змін нікелевої фази. Виразний рельєф поверхні зламу та відповідно значна її площа вказують на енергоємний механізм руйнування, що якісно відрізняється від виявленого для варіанта R2. Нагрів у вакуумі унеможливив утворення гідридів нікелю. Тонкі прошарки відновленого нікелю мають високу когезію до керамічного каркасу й завдяки пластичності релаксують локальні напруження, що підвищує міцність матеріалу (табл. 1). Тому він руйнується при вищому рівні напружень шляхом квазікрихкого

розтріскування перетинок між більшими порами, які оточують окремі міцно зчеплені агломерати цирконієвої та нікелевої фаз із середнім розміром 10—12 мкм (рис. 2, ж). Міцність цього матеріалу лише на 19% нижча, ніж у вихідному стані, що узгоджується з результатами роботи [8]. Його електропровідність така ж, як і за варіантом R3 (табл. 1).

Відокс-цикування

Варіанти RO1 і RO2. За цими режимами здійснювали відокс-цикування кераміки (три і п'ять циклів відповідно) у високочистому водні. Враховуючи результати однократного відновлення, перед відокс-цикуванням кераміку нагрівали до 600 °С у вакуумі (табл. 2). В обох випадках структури подібні. Після відокс-цикування отримано подрібнену структуру металокераміки YSZ—Ni (рис. 3, а) порівняно з однократно

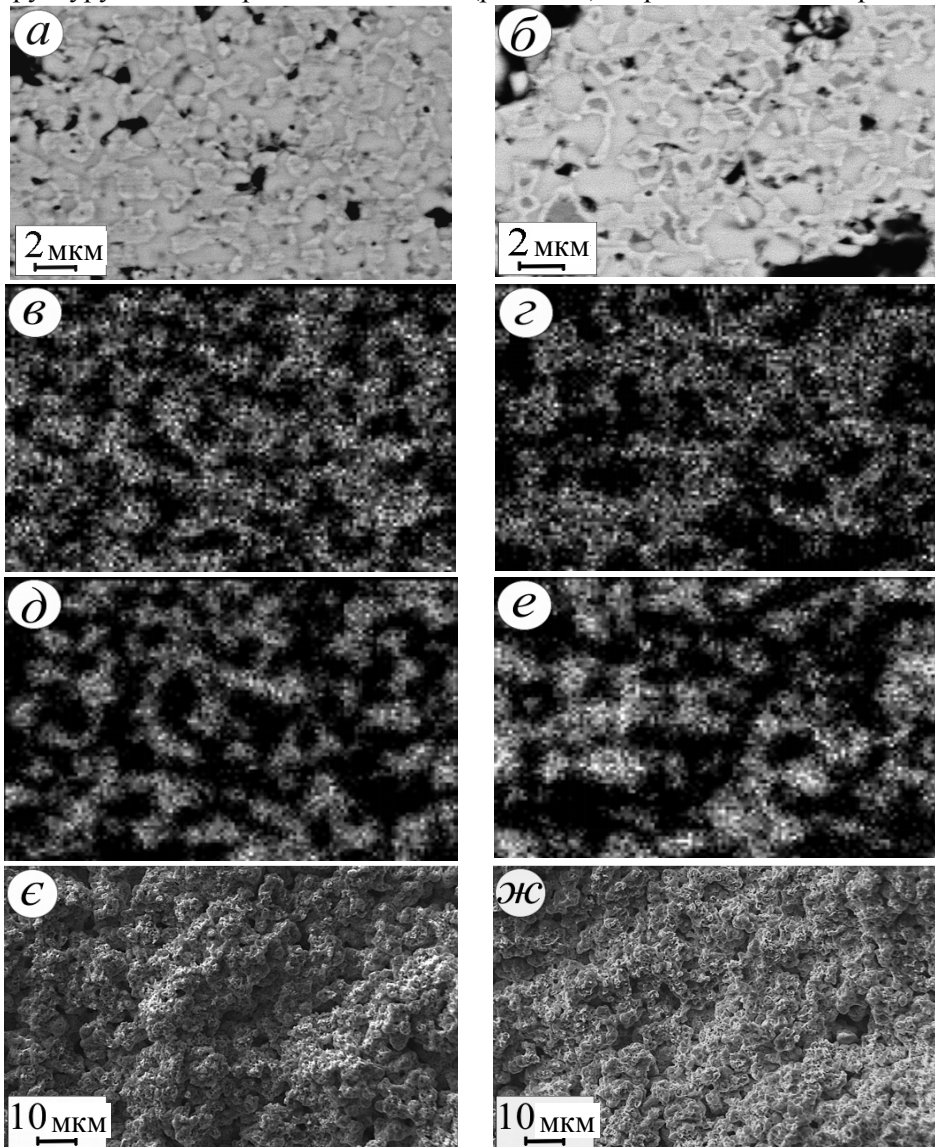


Рис. 3. Мікроструктура (а, б), розподіл нікелевої (в, г) та цирконієвої (д, е) фаз згідно спектрального аналізу і фрактограми (є, ж) зразків кераміки 8YSZ—50NiO після відокс-цикування за варіантами (табл. 2) RO2 (а, в, д, є) і RO4 (б, г, е, ж).

відновленою (рис. 2, б). Це відноситься насамперед до нікелевої фази (рис. 3, в). Такій структурі властиві підвищені електропровідність та міцність (табл. 1 і 2), що узгоджується з даними роботи [12]. Досить висока відносна міцність (63—74%) спричинена мішаним механізмом руйнування (рис. 3, е), як і за варіантом R2 (рис. 2, е), однак мережа подрібнених нікелевих частинок (рис. 3, в, д) зумовлює підвищену в'язкість руйнування матеріалу проти однократно відновленого. Триваліше (від трьох до п'яти циклів) відокс-цикування у водні несуттєво знижує міцність і електропровідність (табл. 2).

Варіанти RO3 і RO4. За цими режимами здійснювали відокс-цикування кераміки (три і п'ять циклів відповідно) у суміші Ag—H₂ (табл. 2), щоб перевірити, чи збережеться спричинена тонким шаром відновленого нікелю на частинках NiO (рис. 2, б) висока міцність (табл. 1, варіант R4) і чи зросте електропровідність кермету. Отримані після обробки структури суттєво не відрізняються, але (як і після відокс-цикування у водні) значно дисперсніші (рис. 3, б) порівняно з однократним відновленням у суміші Ag—H₂ (рис. 2, б). Тільки епізодично спостерігаються грубіші частинки NiO з тонким шаром відновленого нікелю на поверхні (рис. 3, г, е), а дрібніші частинки відновлюються повністю (рис. 3, б), чого не було після однократного відновлення в суміші Ag—H₂ (рис. 2, б). Це зумовлює наявність суцільної мережі електропровідного матеріалу в керамічному каркасі. Оброблена впродовж п'яти відокс-циклів кераміка (варіант RO4) за високої електропровідності ($\sigma = 7 \cdot 10^5$ С/м) демонструє усього на 4% нижчу міцність, ніж у вихідному стані (табл. 2). Отримані й літературні дані [13] свідчать про зростання міцності та електропровідності кермету зі збільшенням кількості відокс-циклів у середовищі Ag—H₂ при 600 °С (табл. 2, варіанти RO3 і RO4). Високу міцність забезпечують керамічний каркас та нікелева мережа, яка зумовлює підвищену пластичність матеріалу. Механізм руйнування такий, як і за варіантом RO2, причому в керметі після п'яти відокс-циклів ознаки пластифікації виразніші (рис. 3, ж). Таким чином, за фізико-механічними показниками оптимальним є кермет 8YSZ—50Ni, оброблений впродовж п'яти відокс-циклів за варіантом RO4. Після такої обробки вихідної кераміки підвищується міцність та особливо електропровідність порівняно з однократно відновленим матеріалом.

Висновки

Відокс-цикування при 600 °С з нагрівом до фіксованої температури у вакуумі й відновленням у водневовмісному середовищі вже нагрітого до цієї температури матеріалу, а також із проміжним вакуумуванням між півциклами відновлення й окиснення дає можливість оптимізувати структуру й фізико-механічні властивості керамічних анодів-підкладок 8YSZ—50NiO для паливних комірок. Встановлено, що порівняно з однократним відновленням у водневовмісному середовищі після п'яти відокс-циклів подрібнюється структура цього матеріалу й підвищується міцність у 1,3—2 рази, а електропровідність — 2,3—2,8 рази.

1. Sarantaridis D. Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: a review / D. Sarantaridis and A. Atkinson // Fuel Cells. — 2007. — No. 3. — P. 246—258.

2. Ettl M. Durability of Ni anodes during reoxidation cycles / [M. Ettl, H. Timmermann, J. Malzbender et al.] // J. Power Sources. — 2010. — **195**. — P. 5452—5467.
3. Faes A. RedOx study of anode-supported solid oxide fuel cell / [A. Faes, A. Nakajo, A. Hessler-Wyser et al.] // Ibid. — 2009. — **193**. — P. 55—64.
4. Остау О. П. Оптимізація властивостей композита 10Sc1CeSZ—NiO відновлювально-окиснювальною обробкою / [О. П. Остау, Б. Д. Василів, В. Я. Подгурська та ін.] // Фіз.-хім. механіка матеріалів. — 2010. — **46**, № 5. — С. 76—81.
5. Vedarsi V. A possible solution to the mechanical degradation of Ni-yttria stabilized zirconia anode-supported solid oxide fuel cells due to redox cycling / V. Vedarsi, J. L. Young and V. I. Birss // J. Power Sources. — 2010. — **195**. — P. 5534—5542.
6. Waldbillig D. Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes / D. Waldbillig, A. Wood and D. G. Ivey // Ibid. — 2005. — **145**. — P. 206—215.
7. 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.
8. Wang Y. 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.
9. Zhang Y. Redox cycling of Ni—YSZ anode investigated by TPR technique / [Y. Zhang, B. Liu, B. Tu et al.] // Ibid. — 2005. — **176**. — P. 2193—2199.
10. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения: Пер. с англ. / Под ред. Н. Т. Чеботарева. — М. : Мир, 1971. — Вып. II. — 463 с.
11. Clemmer R. M. C. The influence of pore and Ni morphology on the electrical conductivity of porous Ni/YSZ composite anodes for use in solid oxide fuel cell applications / R. M. C. Clemmer and S. F. Corbin // Solid State Ionics. — 2009. — **180**. — P. 721—730.
12. Yu J. H. Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni—YSZ cermet for SOFC anode / [J. H. Yu, G. W. Park, S. Lee, and S. K. Woo] // J. Power Sources. — 2007. — **163**. — P. 926—932.
13. Zhang Y. Understanding of redox behavior of Ni—YSZ cermets / [Y. Zhang, B. Liu, B. Tu et al.] // Solid State Ionics. — 2009. — **180**. — P. 1580—1586.

Влияние восстановительной и окислительной сред на структуру и физико-механические свойства керамики YSZ—NiO для анодов-подложек керамической топливной ячейки

Б. Д. Васылив, В. Я. Подгурская, Е. Н. Бродниковский, О. П. Остау,
А. Д. Васильев

Исследовано влияние восстановительно-окислительной обработки (redox-циклирования) при 600 °С на структуру, прочность и электропроводность керамики 8YSZ—50NiO как материала анодов-подложек керамических (твердооксидных) топливных ячеек для выбора режима его обработки. Структуру образцов изучали с помощью методов микроструктурного, спектрального и микрофрактографического анализов; прочность — методом трехточечного изгиба; удельную электрическую проводимость — четырехточечным методом. Достигнут положительный эффект циклической восстановительно-окислительной обработки (redox-циклирования) при 600 °С на физико-механические характеристики анодов-подложек для керамических топливных ячеек. Вследствие такой обработки керамических анодов 8YSZ—50NiO, включающей нагрев до фиксиро-

ванной температуры в вакууме или инертном газе, восстановление в водород-содержащей газовой среде уже нагретого материала, дегазацию и окисление на воздухе при этой же температуре, сформированы структуры, обеспечивающие по сравнению с однократным восстановлением в 1,3–2 раза высшую прочность и в 2,3–2,8 раза высшую электропроводность этих изделий.

Ключевые слова: керамическая топливная ячейка, анод-подложка, керамика ZrO_2-NiO , кермет ZrO_2-Ni , восстановительно-окислительная обработка, структура, электро-проводность, прочность.

Influence of the reducing and oxidizing environments on the structure, physical and mechanical properties of ceramics YSZ—NiO for anode substrates of a ceramic fuel cell

B. D. Vasylyiv, V. Ya. Podhurska, Ye. M. Brodnikovskiyi, O. P. Ostash,
A. D. Vasylyev

The influence of reduction-oxidation treatment (redox-cycling) at 600 °C on the structure, strength and electrical conductivity of 8YSZ—50NiO ceramics as solid oxide fuel cell anode substrate was studied to determine its treatment regimes. Structure of samples was studied with microstructural, spectral and fractographical analysis; strength — 3-point bending method; the specific electrical conductivity — 4-probe method. The positive effect of redox-cycling at 600 °C on the physical and mechanical features of anode substrates for solid oxide fuel cells has been achieved. Using the cyclic redox treatment of 8YSZ—50NiO ceramic anodes that comprises stages of heating in vacuum to the necessary temperature, reduction of already heated material in hydrogenous gas environment, degassing and oxidation in air at the same temperature, the structures providing 1,3–2 fold higher strength and 2,3–2,8 fold higher electrical conductivity compared with corresponding features of the one cycle reduced material, have been formed.

Keywords: ceramic fuel cell, anode substrate, ceramics ZrO_2-NiO , cermets ZrO_2-Ni , redox treatment, structure, electrical conductivity, strength.