

Вплив поруватості на міцність 3,5YSZ-керамічного остову анода паливної комірки

І. О. Полішко, Є. М. Бродніковський, Д. М. Бродніковський,
В. Я. Подгурська*, Б. Д. Василів*, О. Д. Васильєв

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Київ, e-mail: polishko.igor@gmail.com

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

Досліджено вплив поруватості на міцність остову з порошку 3,5YSZ (ZrO_2 , стабілізований 3,5% (мол.) Y_2O_3). Зміну поруватості остову забезпечували додаванням гранульованого крохмалю від 10 до 69% (об.) до порошку 3,5YSZ. Оптимальні поруватість (38%) та міцність (92 МПа) мають остови з вмістом крохмалю 51% (об.). Встановлено, що заміна 8YSZ на 3,5YSZ є прийнятною для виготовлення керамічної складової анода паливної комірки остовим методом. За однакової поруватості (38%) остови 3,5YSZ та 8YSZ мають міцність 92 та 38 МПа відповідно.

Ключові слова: кераміка, діоксид цирконію, керамічний остов, поруватість, міцність, анод, керамічна паливна комірка.

Вступ

Керамічні паливні комірки (КПК) є перспективними пристроями для альтернативного одержання електричної енергії завдяки їхній ефективності, надійності, невибагливості до палива та високій екологічності [1, 2]. Традиційна КПК складається з щільного електроліту, який виготовляють з ZrO_2 , стабілізованого Y_2O_3 (YSZ), і розміщують між поруватими електродами — $LaSrMnO_3$ (LSM)—YSZ (катод) та Ni —YSZ (анод). Конфігурація комірки, у якій анод є її носієм, зараз є найпоширенішею завдяки її високій продуктивності, особливо при середніх робочих температурах (600—800 °С). За даної конструкції функцією анода є не лише підведення палива до місця реакції і відведення продуктів реакції назовні, що потребує високої поруватості цього електрода, але й забезпечення високої механічної міцності усєї конструкції.

Незважаючи на очевидні переваги над традиційними енергогенеруючими пристроями, КПК все ж потребують покращення функціональних та експлуатаційних характеристик [3—6]. Оптимізація можлива через пошук як нових матеріалів, так і нових методів виготовлення.

В даний час традиційний анод КПК виготовляють із суміші порошків NiO —8YSZ (ZrO_2 , стабілізований 8% (мол.) Y_2O_3). У цьому аноді нікель, який утворюється в результаті відновлення NiO вже при першому ж запуску КПК, забезпечує каталітичну активність та електронну провідність, а керамічна складова 8YSZ — механічну міцність, іонну провідність та запобігає укрупненню частинок нікелю внаслідок його низької температури спікання. Таким чином, важливим під час формування структури анода є отримання суцільності та зв'язаності усіх фаз (нікелевої, цирконієвої та поруватості),

© І. О. Полішко, Є. М. Бродніковський, Д. М. Бродніковський,
В. Я. Подгурська, Б. Д. Василів, О. Д. Васильєв, 2017

оскільки при втраті їх зв'язаності знижується ефективність роботи усієї комірки. Зауважимо, що при виготовленні анодів з суміші порошків важко досягти рівномірного розподілу складових у об'ємі матеріалу.

Альтернативним методом формування структури анодів є остовий [7—9], за яким спочатку виготовляється високопоруватий цирконієво-керамічний остов, що у подальшому просочується сіллю нікелю. Оскільки навіть безпорувата кераміка 8YSZ має невисоку міцність [10], при формуванні остову 8YSZ з високим рівнем поруватості його міцність суттєво знижується. Забезпечити необхідний рівень міцності остовів із одночасним підвищенням їх поруватості можливо, використовуючи частково стабілізований діоксид цирконію 3,5YSZ (ZrO_2 , стабілізований 3,5% (мол.) Y_2O_3) [11].

Відомо [5], що найбільша електрохімічна активність має місце у досить тонкому шарі поблизу межі поділу анод—електроліт (~40—50 мкм). Більшість анодів є однорідними по своїй структурі, тому переважна частина анода не бере участі у електрохімічній реакції окиснення палива. Вирішити цю проблему можливо, виготовляючи так звані двошарові аноди. Дані аноди складаються з анодного функціонального шару (АФШ), у якому, власне, і відбувається електрохімічна реакція окиснення палива, та анода-підкладки, яка відіграє роль носія усієї конструкції паливної комірки, забезпечує швидке надходження палива та відводить електрони у зовнішнє електричне коло.

У даній роботі виготовлено керамічний високопоруватий остов з порошку 3,5YSZ та досліджено вплив поруватості на його міцність і структуру. Поруватість забезпечувалася введенням різного вмісту пороутворювача у порошок в процесі виготовлення остовів. Даний керамічний остов, фактично, є складовою анода-підкладки. За результатами роботи буде обрано остов з оптимальними властивостями для подальшого просочування його нікелем. Використання порошку 3,5YSZ має зберегти необхідний рівень міцності підкладки з підвищеною поруватістю, яка, у свою чергу, має полегшити підведення палива до анода і, відповідно, покращити продуктивність роботи усієї КПК. Мета роботи — встановити залежність міцності цирконієвих остовів від їхньої поруватості.

Матеріали та методика випробувань

Анодний композит виготовляли з порошку 3,5YSZ виробництва ТОВ Цирконія України (Україна) (рис. 1, *a*), в який для утворення потрібної поруватості остовів додавали сферичний крохмаль Таріуса виробництва Thai World Import & Export Co., Ltd., Thailand (рис. 1, *б*). Сферична форма пороутворювача обрана для мінімізації негативного впливу його форми на мікроструктуру остову, а саме утворення гострих кутів, та рівномірнішого розподілу пор.

Для встановлення залежності міцності керамічних остовів від їх поруватості у порошок 3,5YSZ додавали: 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30 та 35% (мас.) крохмалю, що в перерахунку на об'ємні відсотки становило: 10, 16, 22, 29, 42, 51, 58, 64 та 69 відповідно. Перед виготовленням зразків порошки подрібнювали і змішували в барабанному млині з етанолом розмільними цирконієво-керамічними тілами упродовж 24 год. Після змішування

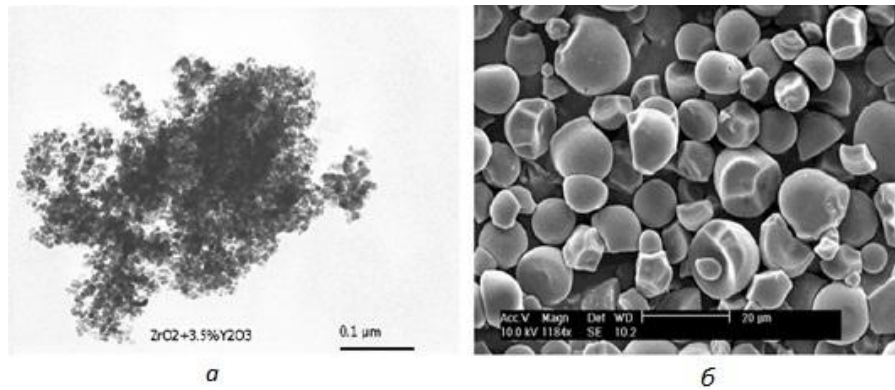


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення вихідних матеріалів: *a* — двооксид цирконію 3,5YSZ; *б* — крохмаль Таріуса; *a, б* — просвічуюча та скануюча електронна мікроскопія відповідно.

порошки висушували для видалення вологи та просіювали через сито 0,1 мм з метою недопущення крупних агломератів.

По 6 дискових зразків з кожної партії порошкової суміші (всього 54 зразки) діаметром 20 мм і товщиною 1,76—2,72 мм було виготовлено на гідравлічному пресі однобічним холодним пресуванням в сталевій прес-формі при тисковій пресування 64 МПа. Спресовані зразки спікали у печі Linn High Term марки VMK1600 при температурі 1400 °С зі швидкістю нагрівання 200 °С/год. Поруватість та міцність спечених зразків вимірювали за схемами, описаними у нашій попередній роботі [12].

Результати досліджень та їх обговорення

На рис. 2 наведено дані щодо залежності поруватості остовів з 3,5YSZ від вихідного вмісту пороутворювача (крохмалю). Внаслідок вигорання у процесі спікання доданого до вихідного порошку 3,5YSZ крохмалю зростає поруватість кераміки. Так, при збільшенні вихідного вмісту крохмалю в межах від 10 до 69% (об.) поруватість спечених остовів змінювалася від 19 до 62% відповідно. Варто відмітити, що при вмісті крохмалю 10—51% (об.) поруватість остовів підвищується практично лінійно з

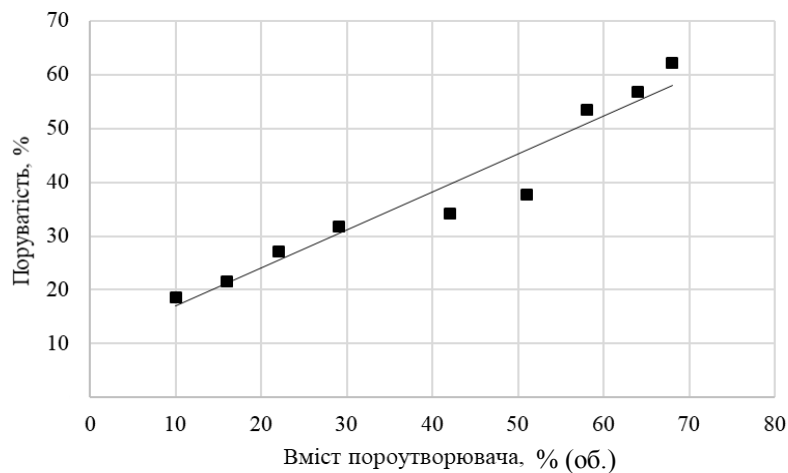


Рис. 2. Залежність поруватості остовів з 3,5YSZ, спечених при 1400 °С, від вмісту пороутворювача.

19 до 38%. Проте подальше збільшення вмісту пороутворювача з 51 до 58% (об.) призводить до стрибкоподібного зростання поруватості з 38 до 54%. Ймовірно, це можна пояснити досягненням певного критичного вмісту пороутворювача.

Слід зауважити, що не лише висока поруватість є необхідною умовою високоякісного анодного композита. Головним є створення поруватої структури з невизначеним поки що співвідношенням розміру пор та їхнього розподілу за розмірами з усією кількістю пор. Наявність високої поруватості може зменшувати механічну міцність, а також електронну та іонну провідності через зниження площі контакту між частинками. Великі пори зменшують загальну довжину доступних для реакції меж трьох фаз — місць, де сходяться кисеньйонний провідник, електронний провідник та пара і де, власне, відбувається електрохімічна реакція окиснення складових палива. Дрібні ж пори погіршують підведення палива та відведення продуктів реакції, тим самим знижуючи швидкість проходження реакції. Отже, досягнення балансу між кількістю, розміром та розподілом пор у аноді є важливою вимогою для забезпечення високої продуктивності КПК.

Як вже зазначалося, крім достатнього рівня поруватості, анод-підкладка, який виконує функцію носія всієї комірки, має мати достатній рівень міцності (~100 МПа [13]). Зростання поруватості цирконієво-керамічних остовів добре корелює зі зменшенням їхньої міцності (рис. 3). Зміна поруватості від 19 до 62% призводить до зниження міцності від 316,3 до 11 МПа. Як і у випадку поруватості, при збільшенні вмісту крохмалю з 51 до 58% (об.) міцність остовів стрімко падає з 92 до 21 МПа. Оптимальні значення поруватості (38%) та міцності (92 МПа) забезпечує склад з вмістом крохмалю 51% (об.). Міцність цирконієво-керамічних остовів може бути підвищена після просочення їх нікелем [7]. Злами цирконієво-керамічних остовів зображені на рис. 4.

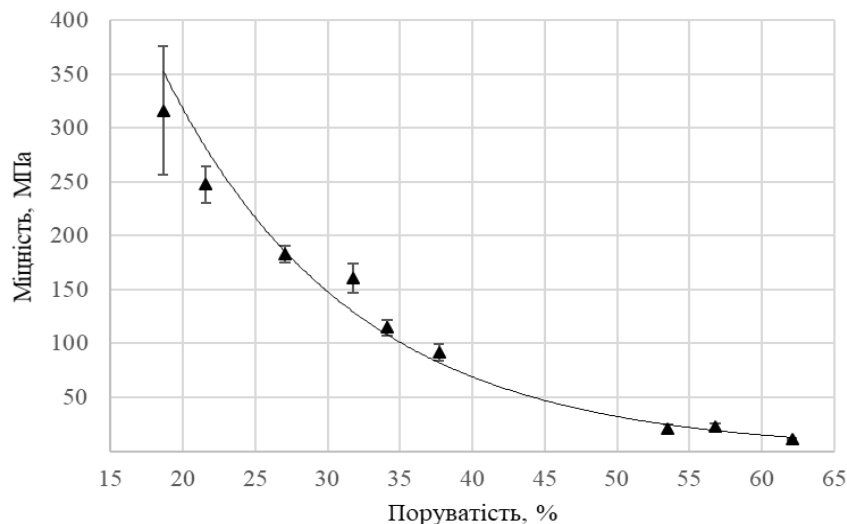
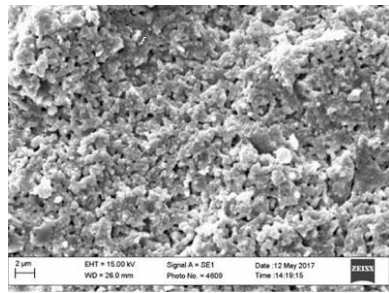
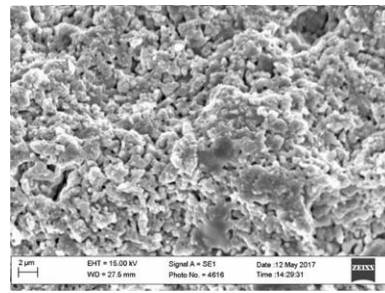


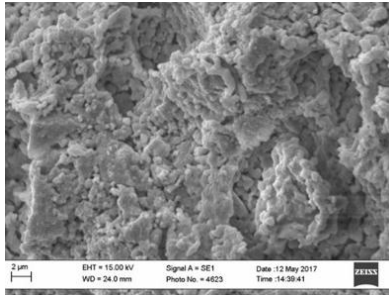
Рис. 3. Залежність міцності остовів з 3,5YSZ, спечених при 1400 °С, від їх поруватості.



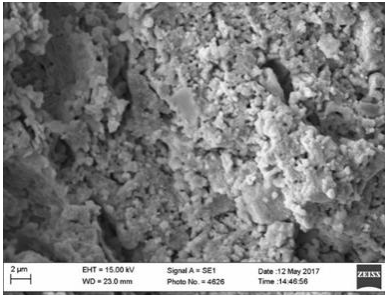
a



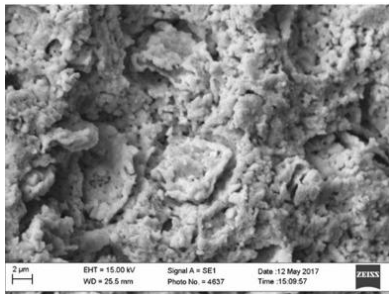
б



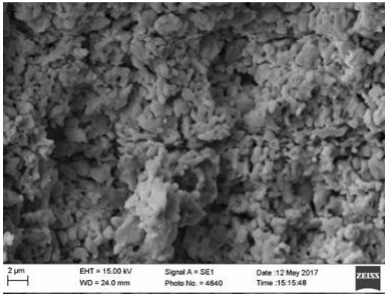
в



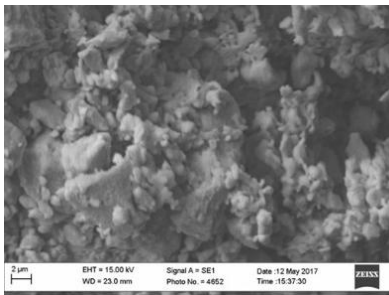
з



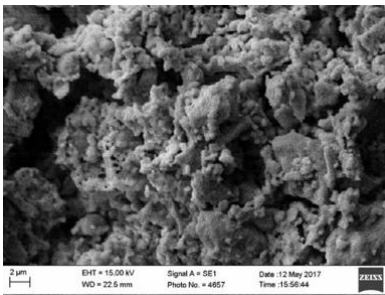
д



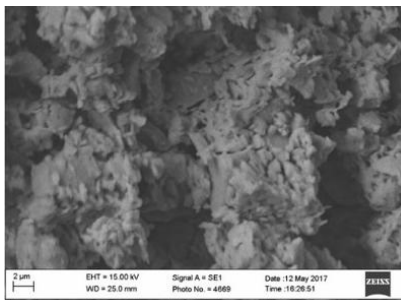
е



е



ж



з

Рис. 4. СЕМ зображення зламів остовів з 3,5YSZ, спечених при 1400 °С, з вмістом пороутворювача 10 (а), 16 (б), 22 (в), 29 (з), 42 (д), 51 (е), 58 (е), 64 (ж), 68% (об.) (з).

При вмісті пороутворювача 10 та 16% (об.) (рис. 4, *a, б*) у зламах спостерігаються відносно пласкі ділянки, які свідчать про механізм руйнування відколом тіл зерен. Проте подальше збільшення кількості пороутворювача і, відповідно, поруватості призводить до зникнення пласких ділянок. У структурі зламів з'являються доволі великі пори розміром 6—7 мкм (рис. 4, *в—д*). За формою і розміром такі доволі великі пори співпадають з частинками крохмалю, це дає змогу припустити, що великі пори утворилися після вигорання крохмалю. Варто зазначити, що при вмісті пороутворювача 51% (об.) (рис. 4, *е*) у структурі зламу остову також видно рівномірно розподілені дрібні (~0,2 мкм) та великі (~5 мкм) пори. Отже, даний склад задовольняє не лише вимогам щодо значень необхідної поруватості та міцності, але й забезпечує відносно рівномірну структуру. Збільшення кількості пороутворювача до 58, 64 та 69% (об.) супроводжується зростанням не лише кількості, але й розміру пор (рис. 4, *є—з*). Тому стає важко виділити окремі пори. При таких концентраціях пороутворювача не вдається досягти рівномірності розподілу його частинок, що призводить до об'єднання їх у більші агломерати. Вірогідно, внаслідок цього змінюється мікромеханізм руйнування, власне, відбувається перехід від відкольного внутрішньо-зеренного руйнування до міжзеренного, що й може пояснити стрибкоподібний спад міцності для даних складів (58, 64, 69% (об.)) пороутворювача.

Як вже зазначалося, ідея заміни керамічної складової анода 8YSZ на 3,5YSZ має забезпечити необхідні значення міцності в матеріалі з підвищеною поруватістю. На рис. 5 представлено залежності міцності керамік 3,5YSZ та 8YSZ [7], спечених при температурі 1400 °С, від їхньої загальної поруватості. Видно, що зі збільшенням поруватості остовів зменшується їхня міцність у обох випадках. При виготовленні остовів з 8YSZ їхня міцність змінювалася з 65 до 38 МПа при поруватості 34—38% відповідно. Міцність остовів з 3,5YSZ становить 114,7 і 92 МПа при поруватості 34 і 38% відповідно. Тобто при однаковій поруватості (34—38%) остови з 3,5YSZ мають понад удвічі вищу міцність, ніж остови з

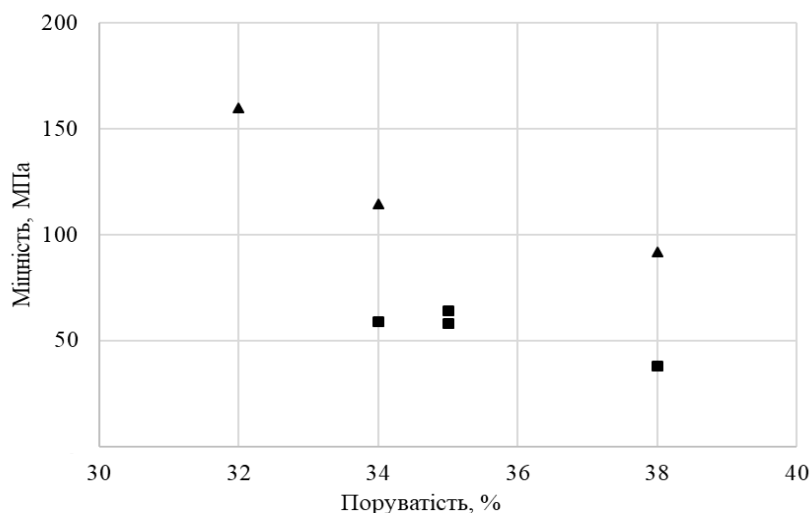


Рис. 5. Залежності міцності керамічних остовів з порошків 3,5YSZ (▲) та 8YSZ (■) [7], спечених при 1400 °С, від їх поруватості.

традиційної кераміки 8YSZ, що, таким чином, дозволяє рекомендувати порошки 3,5YSZ для виготовлення анодів КПК з необхідною поруватістю.

Висновки

Досліджено вплив поруватості керамічних остовів з 3,5YSZ на їхню міцність. Встановлено, що збільшення в остовах вихідного вмісту крохмалю з 10 до 64% (об.) супроводжується зростанням поруватості від 19 до 62% відповідно. Додавання 58% (об.) крохмалю та подальше підвищення його вмісту викликає як стрибкоподібне зростання поруватості остовів, так і зменшення їхньої міцності.

Міцність керамічних остовів зменшується з 316,3 до 11 МПа при збільшенні поруватості від 19 до 62% відповідно. При вихідному вмісті крохмалю 51% (об.) керамічні остови мають оптимальне співвідношення міцності та поруватості, значення яких складають 92 МПа та 38% відповідно. Критично низьку міцність (21, 22,8 та 11 МПа) для остовів з вихідним вмістом крохмалю 58, 64 та 69% відповідно можна пояснити утворенням крупних пор розміром ~10 мкм, які, в свою чергу, стають додатковими концентраторами напружень при руйнуванні.

Використання порошку 3,5YSZ замість 8YSZ для виготовлення остову анода керамічної паливної комірки є доцільним, оскільки дозволяє отримати вищу міцність при однаковій поруватості 35—40%, достатній для роботи паливної комірки.

1. *Gorte R. J.* SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbons / R. J. Gorte, J. M. Vohs // *J. of Catalysis*. — 2003. — **216**. — P. 477—486.
2. *Shaikh S.* A review on the selection of anode materials for solid oxide fuel cells / S. Shaikh, A. Muchtar, M. Somalu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2015. — **51**. — P. 1—8.
3. *Vasylyev O.* The structural optimization of ceramic fuel cells / O. Vasylyev, M. Brychevskiy, Y. Brodnikovskiy // *Universal J. of Chem*. — 2016. — **4 (2)**. — P. 31—54.
4. *Brodnikovskiy Y.* Solid oxide fuel cell anode materials // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. — 2015. — **54 (3)**. — P. 166—174.
5. *Shri Prakash B.* Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review / B. Shri Prakash, S. Senthil Kumar, S. T. Aruna // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2014. — **36**. — P. 149—179.
6. *Timurkutluk B.* A review on cell/stack design for high performance solid oxide fuel cells / [B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. Mat et al.] // *Ibid*. — 2016. — **56**. — P. 1101—1121.
7. *Бродніковський Є. М.* Виготовлення остового анода для керамічних паливних комірок та дослідження його механічної поведінки / [Є. М. Бродніковський, М. М. Бричевський, В. І. Чедрик та ін.] // *Електронная микроскопия и прочность материалов*. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2010. — Вып. 17. — С. 97—101.
8. *Buyukaksoy A.* Effect of porous YSZ scaffold microstructure on the long-term performance of infiltrated Ni-YSZ anodes / A. Buyukaksoy, S. Kammampata, V. Birss // *J. of Power Sources*. — 2015. — **287**. — P. 349—358.
9. *Liu Z. B.* Fabrication and modification of solid oxide fuel cell anodes via wet impregnation/infiltration technique / [Z. B. Liu, B. B. Liu, D. Ding et al.] // *J. of Power Sources*. — 2013. — **237**. — P. 243—259.
10. *Singhal S. C.* High-temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications / S. C. Singhal, K. Kendall. — Oxford, U. K.: Elsevier, 2003. — 406 p.

11. Васильев А. Д. Циркониевая керамика и ее перспективы в Украине / А. Д. Васильев, Г. Я. Акимов, А. Ю. Коваль // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — 10. — С. 2—5.
12. Полишко І. О. Вплив поруватості на міцність і електричну провідність композита NiO—3,5YSZ та його кермету Ni—3,5YSZ / [І. О. Полишко, С. М. Бродніковський, Д. М. Бродніковський та ін.] // Порошковая металлургия. — 2017. — 5/6. — С. 80—94.
13. Radovic M. Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen / M. Radovic, E. Laracurzio // Acta Mater. — 2004. — 52. — P. 5747—5756.

Влияние пористости на прочность 3,5YSZ-керамического каркаса анода топливного элемента

И. А. Полишко, Е. Н. Бродниковский, Д. Н. Бродниковский,
В. Я. Подгурская, Б. Д. Васылив, А. Д. Васильев

Исследовано влияние пористости на прочность каркаса 3,5YSZ (ZrO_2 , стабилизированный 3,5% (мол.) Y_2O_3). Изменение пористости каркаса обеспечивали добавлением гранулированного крахмала от 10 до 69% (об.) в порошок 3,5YSZ. Оптимальные значения пористости (38%) и прочности (92 МПа) получены в каркасах с содержанием 51% (об.) крахмала. Установлено, что замена 8YSZ на 3,5YSZ является приемлемым для изготовления керамической составляющей анода топливного элемента каркасным методом. При одинаковой пористости (38%) каркасы 3,5YSZ и 8YSZ демонстрируют прочность 92 и 38 МПа соответственно.

Ключевые слова: керамика, диоксид циркония, керамический каркас, пористость, прочность, анод, твердооксидный топливный элемент.

The influence of porosity on mechanical strength of 3,5YSZ ceramic carcass for anode solid oxide fuel cell application

I. O. Polishko, Y. M. Brodnikovskiy, D. M. Brodnikovskiy, V. Y. Podhurska,
B. D. Vasyliv, O. D. Vasylyev

The influence of porosity on mechanical strength 3,5YSZ (ZrO_2 , stabilized with 3,5% (mol.) Y_2O_3) carcass was studied. The changes of carcasses porosity were provided by addition of granulated starch in range of 10—69% (vol.) in 3,5YSZ powder. Optimal level of porosity (38%) and mechanical strength (92 MPa) were obtained in carcasses with 51% (vol.) of starch. It was found, that replacement 8YSZ with 3,5YSZ is acceptable for manufacturing of ceramic component of anode solid oxide fuel cell via carcass method. Thus, with the same level of porosity (38%) 3,5YSZ and 8YSZ carcasses demonstrated mechanical strength of 92 and 38 MPa, respectively.

Keywords: ceramic, zirconium dioxide, ceramic carcass, porosity, mechanical strength, anode, solid oxide fuel cell.