

УДК 666.3: 539.4.015

СТРУКТУРНІ ЗМІНИ В КЕРАМІЦІ ScCeSZ–NiO У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ВОДНЕВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

В. Я. ПОДГУРСЬКА

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

Показано, що в твердооксидній паливній комірниці з керамічними Ni-вмісними анодами упродовж першого робочого циклу матеріал анода у водні відновлюється, що зумовлює зміни його мікроструктури та властивостей. Проаналізовано структурні зміни в матеріалі анода з різним вмістом NiO від невідновленого (ScCeSZ–NiO) до відновленого (ScCeSZ–Ni) стану, які пов'язані з його електропровідністю.

Ключові слова: паливна комірка, анод, кераміка, водень, висока температура, структура, електропровідність.

Принцип формування структури анода твердооксидної паливної комірки, базуючись на кераміці системи ScCeSZ–NiO, полягає у відновленні оксиду нікелю до металевго нікелю у високотемпературному водневовмісному середовищі, завдяки чому отримують електропровідний матеріал [1]. Щоб досягти задовільної електропровідності матеріалу анода, вивчають кінетику його відновлення за відповідних умов на підставі безперервного вимірювання електроопору зразків із різним стартовим вмістом NiO [2]. Публікації з цієї проблематики не дають однозначної відповіді про кореляцію фізичних (електропровідність), механічних (міцність) і структурних (елементний склад, перерозподіл елементів) характеристик під час тривалої експлуатації матеріалу анода на основі кераміки ScCeSZ–NiO у технологічному середовищі паливної комірки.

Нижче досліджено структурні зміни в цій кераміці після її відновлення при 600°C у водні для встановлення зв'язку між кінетикою відновлення та електропровідністю матеріалу залежно від вмісту NiO.

Матеріали і методика випробувань. Досліджували кераміку ScCeSZ (оксид цирконію ZrO₂, стабілізований після додавання 10 mol.% Sc₂O₃ та 1 mol.% CeO₂), модифіковану оксидом нікелю (50, 65 і 75 wt.% NiO). Суміш порошків виготовляли розмелом у спирті упродовж 24 h у барабанному млині. Після висушування порошок змішували з полівініловим спиртом, гранулювали і консолідували одновісним пресуванням (19 МПа) та спікали у повітряній печі при 1400°C [3]. В результаті отримали дискові зразки діаметром 25 mm та товщиною до 1 mm. Відновлювали матеріал, витримуючи зразки у високочистому водні (99,99 vol.% H₂) при 600°C упродовж 4,5...5 h, а в окремих випадках – упродовж 10 h. Для мікроструктурного аналізу використовували оптичний мікроскоп ММР-4. Кількісний електронно-спектральний аналіз розподілу елементів виконували 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 у вихідному стані має відносно гомогенну структуру з рівномірним розподілом гранул оксидів Sc₂O₃, CeO₂, ZrO₂ та NiO (рис. 1). Внаслідок відновлення оксиду нікелю до металевго нікелю в середовищі водню при 600°C матеріал анода стає електропровідним, демонструючи специфічну немонотонну зміну електроопору з мінімальним значенням після перших хвилин відновлення, сильніше чи слабше вираженим залежно від початкового вмісту NiO (рис. 2).

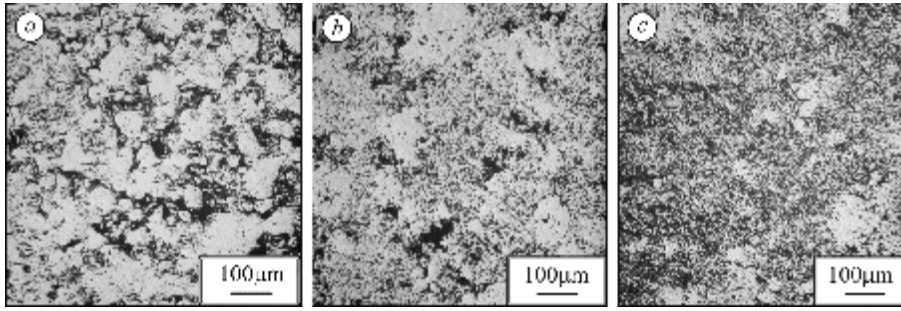


Рис. 1. Мікροструктура кераміки ScCeSZ–NiO у вихідному стані:
a – ScCeSZ–50 wt.% NiO; *b* – ScCeSZ–65 wt.% NiO; *c* – ScCeSZ–75 wt.% NiO.

Fig. 1. Microstructure of ScCeSZ–NiO ceramics in as-received state:
a – ScCeSZ–50 wt.% NiO; *b* – ScCeSZ–65 wt.% NiO; *c* – ScCeSZ–75 wt.% NiO.

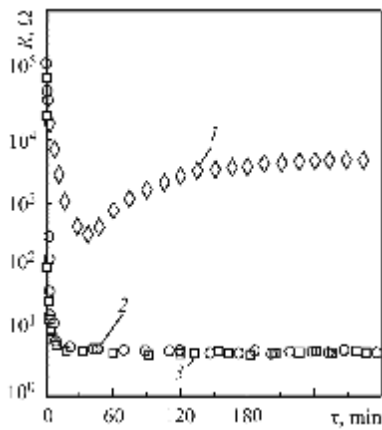


Рис. 2. Зміна в часі електроопору кераміки ScCeSZ–50 wt.% NiO (крива 1), ScCeSZ–65 wt.% NiO (крива 2) і ScCeSZ–75 wt.% NiO (крива 3) в середовищі високочистого водню (99,99 vol.% H₂) при 600°C [2].

Fig. 2. Change of electric resistance of ScCeSZ–50 wt.% NiO ceramics (curve 1), ScCeSZ–65 wt.% NiO (curve 2) and ScCeSZ–75 wt.% NiO (curve 3) in high purity hydrogen (99.99 vol.% H₂) at 600°C [2].

За результатами хімічного аналізу, зробленого на поверхні зламу відновленого зразка із вмістом 50 wt.% NiO, встановлено, що як по товщині, так і в діаметральному напрямі (від центра до периферії диска) немає помітних відмінностей у структурі матеріалу. По краях зразка вміст нікелю 34,6 і 34,8 wt.%, а в середній частині 42,2 wt.% (див. таблицю). Вміст цирконію (базового елемента, який не піддається перерозподілу під час відновлення кераміки) в трьох випадках (край–середина–край) становить 38,3; 39,4 і 37,2 wt.% відповідно, що свідчить про достовірність результатів хімічного аналізу. За результатами цього аналізу поверхні зламу матеріалу, відновленого упродовж 10 h, не виявлено кількісної різниці у перерозподілі нікелю порівняно з матеріалом, відновленим упродовж 4,5 h, хоча цей матеріал має гомогеннішу структуру.

Перерозподіл нікелю та цирконію по товщині зразка після відновлення

Час витримки, h	Вміст елемента, wt.%					
	край 1		середина		край 2	
	Ni	Zr	Ni	Zr	Ni	Zr
4,5	34,6	38,3	42,2	39,4	34,8	37,2
10	38,2	40,3	33,0	42,5	32,0	43,0

Тому можна стверджувати, що в зразках товщиною 1 mm нікель відновлюється рівномірно, а вимірний електроопір з протилежних поверхонь зразка контактним способом є об'ємний. Отже, кінетика відновлення нікелю та електропровідність матеріалу анода корелюють між собою.

Відновлена кераміка має структуру керамічного каркасу і збагачених нікелем ділянок. Про це свідчить точковий хімічний аналіз у характерних областях структури

(рис. 3): у ділянці, збагаченій нікелем (спектр 1), вміст Ni і Zr становить 57,2 і 28,3 wt.% відповідно; в керамічному каркасі 17,4 і 57,2 wt.% (спектр 2). Середній розмір збагачених нікелем ділянок, розмежованих керамічним каркасом, становить 50...250 μm . Ці ділянки з'єднані тонкими містками металевого нікелю наскрізно в усьому об'ємі матеріалу, завдяки чому одержаний металокерамічний композит має задовільну електропровідність (рис. 2), коли початковий вміст NiO в кераміці більший за 65 wt.%.

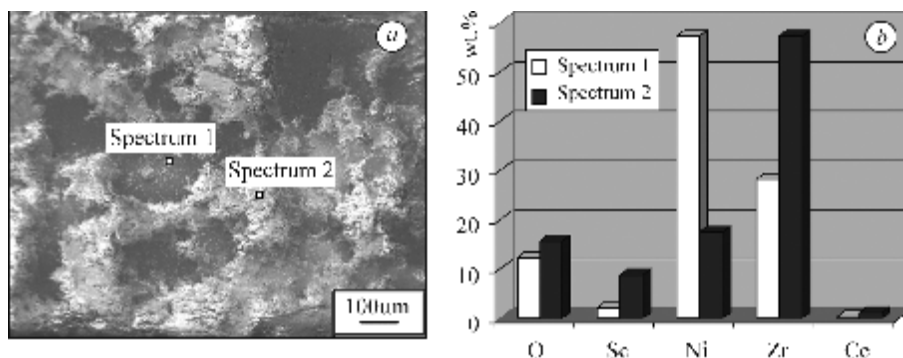


Рис. 3. Точковий хімічний аналіз кераміки ScCeSZ–50 wt.% NiO: *a* – структура у відновленому стані; *b* – вміст елементів у характерних ділянках структури.

Fig. 3. Spot chemical analysis of ScCeSZ–50 wt.% NiO ceramics: *a* – microstructure of reduced anode; *b* – content of elements in characteristic areas of structure.

ВИСНОВКИ

У зразках кераміки ScCeSZ–NiO завтовшки 1 mm при 600°C у водні оксид нікелю відновлюється до металевого нікелю в усьому об'ємі зразка рівномірно, що дає можливість реалізувати схему вимірювання об'ємного електроопору. При цьому відновлений матеріал має задовільну електропровідність за вмісту 65 wt.% NiO у вихідній кераміці. Відновлена кераміка має гетерогенну структуру у вигляді керамічного каркаса і збагачених нікелем ділянок, середній розмір яких 50...250 μm . Час відновлення в інтервалі 4,5...10 h при 600°C мало впливає на розподіл нікелю і цирконію в металокерамічному композиті ScCeSZ–Ni.

РЕЗЮМЕ. Показано, что в твердооксидной топливной ячейке с керамическими Ni-содержащими анодами в течение первого рабочего цикла происходит восстановление анода в водород, что послужило причиной изменения микроструктуры и свойств материала. Проанализованы структурные изменения в материале анода с разным содержанием NiO от невосстановленного (ScCeSZ–NiO) до восстановленного (ScCeSZ–Ni) состояния, которые взаимосвязаны с его электропроводностью.

SUMMARY. In the solid oxide fuel cell (SOFC) incorporating ceramic Ni-based anodes, hydrogen reduction of the anode takes place during the first service cycle of operation. Initial reduction causes changes in the microstructure and properties of the Ni-based anode material. Structural changes in the material with various NiO content from unreduced (ScCeSZ–NiO) to reduced (ScCeSZ–Ni) state have been analyzed with respect to its electric conductivity.

1. *Rapid phase transformation of zirconia in the Ni–ScSZ cermet anode under reducing condition* / H. Kishimoto, N. Sakai, and T. Horita // *Solid State Ionics*. – 2008. – **179**. – P. 2037–2041.
2. *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.
3. *Механічна поведінка Ni–ZrO₂ анодів керамічних паливних комірок* / Є. Бродніковський, Б. Василів, О. Осташ, О. Васильєв // *Там же*. – С. 515–520.

Одержано 12.11.2009