

УДК 666.3: 539.4.015

**ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ ВІДНОВЛЮВАЛЬНО-ОКИСНЮВАЛЬНОГО  
ЦИКЛУВАННЯ НА СТРУКТУРУ Й ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ  
ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ YSZ–NiO**

О. П. ОСТАШ<sup>1</sup>, Б. Д. ВАСИЛИВ<sup>1</sup>, В. Я. ПОДГУРСЬКА<sup>1</sup>,  
О. Д. ВАСИЛЬЄВ<sup>2</sup>, Є. М. БРОДНІКОВСЬКИЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Проаналізовано вплив циклічної обробки у відновлювальному й окиснювальному газових середовищах (redox-циклування) за температур 600 і 800°C на структуру, міцність та електропровідність кераміки YSZ–NiO для анодів-підкладок керамічних паливних комірок. При 600°C сформовано структуру, що забезпечує поліпшені фізико-механічні характеристики матеріалу. Однак після обробки при 800°C отримано структуру з мережею мікротріщин, що суттєво знижує міцність та електропровідність матеріалу. На підставі даних термодинамічного та рентгеноструктурного аналізів одержані результати пов'язано з впливом підвищення температури на інтенсифікацію окиснення нікелевої фази та зростання залишкових напружень II роду.

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

Керамічні (твердооксидні) паливні комірки (КПК) – це нові ефективні джерела енергії для транспорту, стаціонарних та мобільних енергетичних станцій тощо. Ключовими напрямками вдосконалення існуючих моделей КПК є створення стійких до деградації в технологічному (водень- або кисеньвмісному) середовищі структур анода, катода й електроліту [1–3]. Один із дієвих способів поліпшення механічної та електрохімічної тривкості NiO-вмісних анодів-підкладок КПК – циклічна відновлювально-окиснювальна обробка (redox-циклування) за температури 600°C [4–10]. Однак відомо [2, 8, 11], що redox-циклування, внаслідок порушення технологічного режиму роботи КПК у діапазоні 800...1000°C, призводить до їх деградації і втрати роботоздатності, що пов'язано з нікелевим складником матеріалу анода [7, 8].

Нижче порівняно закономірності впливу структурних перетворень у нікелевій фазі під час дії відновлювального та окиснювального високотемпературних (600 і 800°C) газових середовищ на структуру, міцність та електропровідність NiO-вмісного матеріалу для анодів-підкладок КПК.

**Матеріал і методика випробувань.** Вивчали кераміку 8YSZ–50NiO (оксид цирконію, стабілізований 8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, з додатком 50 wt.% NiO), виготовлену в Forschungszentrum Jülich – Дослідному Центрі Юліх у Німеччині. Серії призматичних зразків 1×5 mm у перерізі та завдовжки 25 mm обробляли у герметичній камері за певними режимами (табл. 1). Однократно відновлювали кераміку, нагріваючи у вакуумі від 20 до 600°C чи 800°C, витримуючи у водневовмісному середовищі під тиском 0,15 МПа впродовж 4 h при 600°C чи 1 h при 800°C і охолоджуючи в аргоні до 20°C. Redox-обробку здійснювали впродовж п'яти циклів за такою схемою [10]: нагрівання у вакуумі від 20 до 600°C чи 800°C; витримування

у водневовмісному середовищі під тиском 0,15 МПа впродовж 4 h при 600°C чи 1 h при 800°C; вакуумування при цих температурах; витримання в повітрі 4 h при 600°C чи 1 h при 800°C; охолодження в повітрі до 20°C. Нагрівали та охолоджували зі швидкістю 20°C/min. Після redox-цикування матеріал нагрівали у вакуумі до 600 чи 800°C, відновлювали у водневовмісному середовищі 4 h при 600°C чи 1 h при 800°C та охолоджували в аргоні до 20°C. Відновлювали матеріал у суміші аргону і водню (Ar–5vol.% H<sub>2</sub>) або у чистому водні (99,99 vol.% H<sub>2</sub>). Тривалість стадій відновлення/окиснення вибрали, враховуючи літературні дані [12], щоб забезпечити подібні умови для взаємодії матеріалу зі середовищами при 600 і 800°C.

**Таблиця 1. Режими обробки матеріалу**

№ варіанта	Середовище за тиску 0,15 МПа	Температура обробки, °C	Тривалість стадії обробки, h	Вид обробки
1	Суміш Ar–H <sub>2</sub>	600	4	R
2	H <sub>2</sub>	600	4	R
3	Суміш Ar–H <sub>2</sub> / повітря	600	4	RO
4	H <sub>2</sub> / повітря	600	4	RO
5	Суміш Ar–H <sub>2</sub> / повітря	800	1	RO

**Примітка:** R – однократне відновлення; RO – redox-цикування.

Механічні властивості матеріалу досліджували у повітрі при 20°C за триточкового згину призматичних зразків. Руйнівні напруження визначали за діаграмами “навантаження–прогин” для матеріалу у вихідному стані ( $\sigma_{f0}$ ) і після обробки ( $\sigma_f$ ) та оцінювали його відносну міцність  $\sigma_f / \sigma_{f0}$  після обробки. Питому електропровідність  $\kappa$  встановлювали у повітрі при 20°C за чотириточковою схемою, яка полягала у вимірюванні за заданої сили постійного струму падіння потенціалу між заданими точками зразка [13].

Для мікроструктурного і фрактографічного аналізів застосовували сканівний електронний мікроскоп Carl Zeiss EVO-40XVP. Рентгеноструктурний аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-4.0 у монохроматичному CuK $\alpha$ -випромінюванні з фокусуванням за схемою Бреґа–Брентано. Параметр тонкої структури – розмір  $D$  областей когерентного розсіювання нікелевої фази – розраховували за програмами комплексу Win CSD [14] згідно з відомими методиками [15]. Зміну міжплощинної віддалі  $d$  кристалічної ґратки цирконієвої фази (лінія (220)) визначали методом Рітвельда [14], а залишкові напруження II роду  $\sigma_r$  – за формулою [16]

$$\sigma_r = -\frac{E}{\nu} \cdot \frac{d - d_0}{d_0}, \quad (1)$$

де значення модуля Юнга  $E$  і коефіцієнта Пуассона  $\nu$  взяли з праці [17];  $d_0$  – міжплощинна віддаль у вихідному стані матеріалу. Термодинамічний аналіз здійснювали за зміною вільної енергії Гіббса реакцій відновлення оксиду нікелю та його окиснення згідно з рекомендаціями [18], використовуючи довідникові стандарти значення [19].

**Результати та їх обговорення. Температура 600°C.** На підставі раніше отриманих даних [6, 7] встановили, що після однократної витримки у суміші Ar–H<sub>2</sub> відновлюються лише приповерхневі шари часточок оксиду нікелю, а після витримки у водні – увесь їх об’єм, через що зростає електропровідність матеріалу. Оскільки питомий об’єм нікелевої фази порівняно з оксидом нікелю зменшується

на ~40% [20], то міцність матеріалу падає (варіанти № 1 і 2; рис. 1a). Нікелева фаза має нанорозмірну субзеренну структуру, на її міжфазних межах з цирконієвою матрицею формуються нанопори [21]. Після витримки у водні утворюються субмікротріщини [21], що спричиняє суттєвіше падіння міцності матеріалу (варіант № 2 проти варіанта № 1; рис. 1a), хоча при цьому електропровідність матеріалу зростає (варіанти № 1 і 2; рис. 1b). Области когерентного розсіювання розміром  $D = 41 \dots 45 \text{ nm}$  у нікелевій фазі підтверджують результати рентгеноструктурного аналізу (рис. 1c). Після однократного відновлення мікроструктурних змін у цирконієвому каркасі не спостерігали [21].

Внаслідок гедох-цикування (варіанти № 3 і 4) суттєво подрібнюється нікелева фаза (рис. 2a порівняно з рис. 2b), хоча субструктура не змінюється (рис. 1c). Мікромеханізм руйнування стає мішаним з елементами локального в'язкого руйнування (рис. 2c), в результаті зростає міцність матеріалу (рис. 1a) і залишається на високому рівні його електропровідність (рис. 1b), достатньому для анода КПК [22]. Рентгеноструктурний аналіз свідчить (рис. 3), що для матеріалу після гедох-цикування при  $600^\circ\text{C}$  зменшується кут  $2\Theta$  (криві 3 і 4 проти кривої 0), тобто згідно з формулою Вульфа-Брегга

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (2)$$

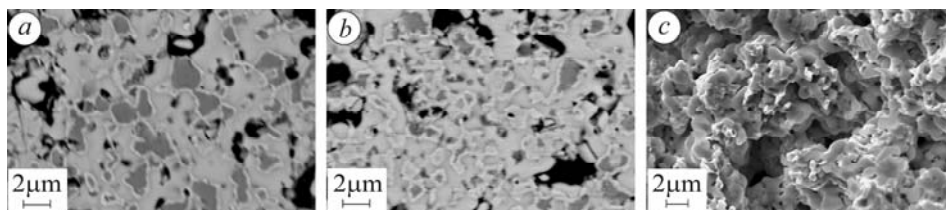


Рис. 2. Мікроструктура (a, b) та фрактографія (c) зразків матеріалу варіантів № 1 (a) та 3 (b, c) (див. табл. 1).

Fig. 2. SEM microstructures (a, b) and microfractograph (c) of the material of variants № 1 (a) and 3 (b, c) (see Table 1).

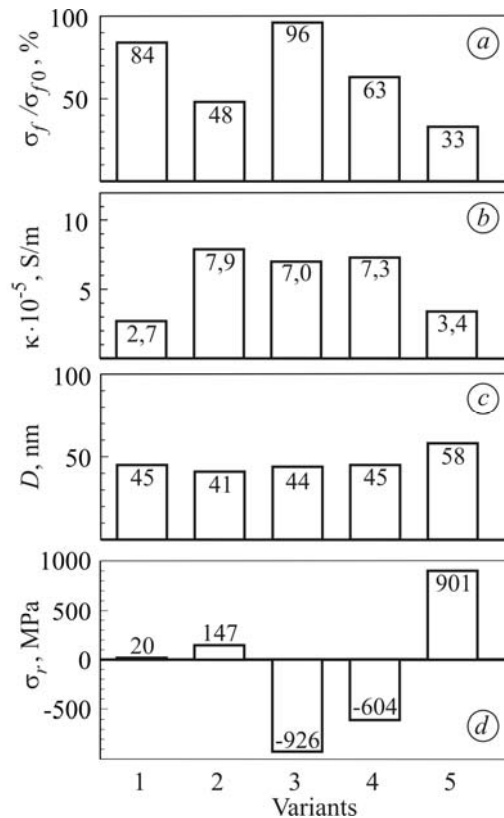


Рис. 1. Відносна міцність  $\sigma_f/\sigma_{f0}$  (a), питома електропровідність  $\kappa$  (b), середній розмір областей когерентного розсіювання  $D$  нікелевої фази (c) та залишкові напруження  $\sigma_r$  в цирконієвій фазі (d) для матеріалу варіантів № 1–5 (див. табл. 1).

Fig. 1. Relative strength  $\sigma_f/\sigma_{f0}$  (a), specific electrical conductivity  $\kappa$  (b), average size of coherent dispersion areas of nickel phase  $D$  (c) and residual stresses  $\sigma_r$  in zirconia phase (d) for material of variants № 1–5 (see Table 1).

зростає міжплощинна віддаль  $d$  кристалічної ґратки цирконієвої фази. За залежністю (1) це означає, що в локальних об'ємах матеріалу варіантів № 3 і 4 значно релаксують напруження II роду  $\sigma_r$  порівняно з його вихідним станом (рис. 1*d*), і це сприятливо впливає на механічну поведінку, особливо для матеріалу варіанта № 3 (рис. 1*a*).

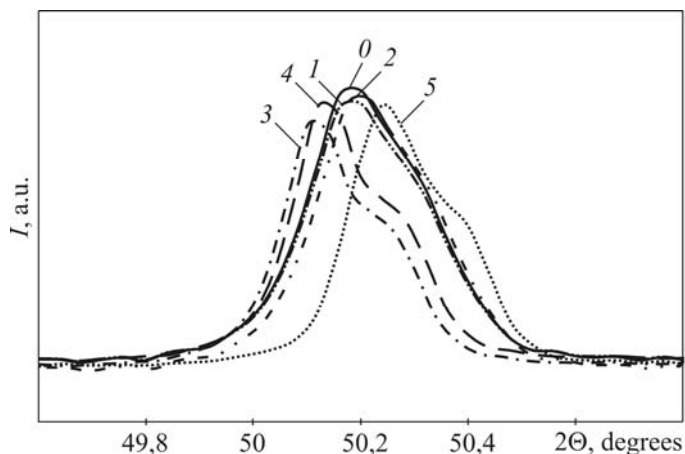


Рис. 3. Зміщення дифракційної лінії (220) цирконієвої фази матеріалу різних варіантів: 0 – вихідний стан; 1–5 – варіанти за табл. 1.

Fig. 3. Displacement of the zirconia phase diffraction line (220) of the material of variants: 0 – initial state; 1–5 – according to Table 1.

**Температура 800 °С.** Після обробки матеріалу за цієї температури отримані результати суттєво відрізняються від вищеподаних. Унаслідок гедох-цикування (варіант № 5) міцність і електропровідність матеріалу стрімко падають (див. рис. 1*a, b*). Його мікроструктура не подрібнюється (як при 600 °С), а укрупнюється (рис. 4*a* проти рис. 2*b*); зростає також розмір субзерен (рис. 1*c*). Мікромеханізм руйнування зразків такого матеріалу крихкий, переважно міжзеренний (рис. 4*b*). При цьому необхідно відзначити, що нікелева фаза відновилася лише в приповерхневих шарах, а в середній частині зразка залишився невідновлений оксид нікелю (рис. 4*c*), і в такій шаруватій структурі зафіксовано вторинні мікротріщини.

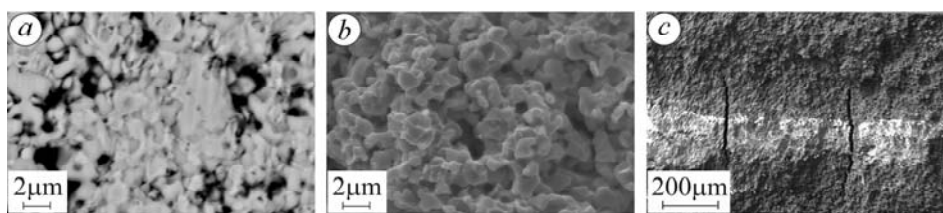


Рис. 4. Мікроструктура (а) та фрактографії (b, c) зразків матеріалу варіанта № 5 (див. табл. 1).

Fig. 4. SEM microstructure (a) and microfractographs (b, c) of the material specimens of variant № 5 (see Table 1).

Під час утворення оксиду нікелю на стадії окиснення за гедох-цикування його питомий об'єм зростає на ~70% [20]. Термодинамічний аналіз виявив (табл. 2), що в інтервалі температур 600...800 °С вільна енергія Гіббса  $\Delta G$  від'ємніша і константа рівноваги  $K$  значно більша для реакції окиснення нікелю порівняно з його відновленням, тому оксидування інтенсивніше.

Таблиця 2. Результати термодинамічного аналізу

Реакція	$\Delta G$ , кJ/mol	$K$	$\Delta G$ , кJ/mol	$K$
	600°C		800°C	
Відновлення	-41	$2,7 \cdot 10^2$	-43	$1,3 \cdot 10^2$
Окиснення	-159	$3 \cdot 10^9$	-145	$1 \cdot 10^7$

Крім того, встановлено [23], що в інтервалі 600...800°C змінюється механізм окиснення: від дифузійного до кінетичного, коли немає обмеження в доступі реагентів. У праці [24] цей температурний інтервал уточнено і визначено в межах 630...680°C. Тому при 800°C утворюються стійкіші оксиди нікелю, ніж при 600°C, які в суміші Ar-H<sub>2</sub> упродовж 1 h не відновлюються в об'ємі матеріалу (рис. 4c). В результаті зі збільшенням питомого об'єму оксиду нікелю зменшується міжплщинна відстань  $d$  цирконієвої фази матеріалу варіанта № 5 (положення дифракційної лінії 5 на рис. 3 зміщується у бік більших значень кута  $2\theta$ ) і зростають залишкові напруження  $\sigma_r$  (див. рис. 1d) порівняно з вихідним станом матеріалу. Враховуючи додатково різницю значень коефіцієнта термічного розширення матеріалу окремих фаз, зокрема YSZ, NiO і Ni (відповідно  $10,9 \cdot 10^{-6}$ ;  $14,1 \cdot 10^{-6}$ ;  $16,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [25]), можна пояснити локальне мікророзтріскування і деградацію фізико-механічних характеристик матеріалу варіанта № 5 (див. рис. 1a, b).

#### ВИСНОВКИ

Показано, що редокс-циклування за запропонованими режимами при 600°C поліпшує службові властивості кераміки YSZ-NiO, а після обробки при 800°C призводить до їх деградації. Це пов'язано з тим, що в інтервалі температур 630...680°C змінюється механізм окиснення нікелевої фази (від дифузійного до кінетичного) та інтенсифікується цей процес, через що суттєво зростають залишкові напруження II роду і тріщиноутворення в локальних об'ємах матеріалу.

*РЕЗЮМЕ.* Проанализировано влияние циклической обработки в восстановительной и окислительной газовых средах (редокс-циклирования) при температурах 600 и 800°C на структуру, прочность и электропроводность керамики YSZ-NiO для анодов-подложек керамических топливных ячеек. После обработки при 600°C сформирована структура, обеспечивающая улучшенные физико-механические характеристики материала. Однако при температуре 800°C образуется структура с сеткой микротрещин, что приводит к существенному снижению прочности и электропроводности материала. На основании данных термодинамического и рентгеноструктурного анализов полученные результаты связаны с влиянием повышения температуры на интенсификацию процесса окисления никелевой фазы и ростом остаточных напряжений II рода.

*SUMMARY.* The influence of cyclic treatment in reducing and oxidizing gas environments (redox-cycling) at the treatment temperatures of 600 and 800°C on the structure, strength and electrical conductivity of YSZ-NiO ceramic for anode substrates of solid oxide fuel cells has been analyzed. Using the treatment temperature of 600°C the structure providing improved physical and mechanical properties of the material has been formed. However, at the treatment temperature of 800°C the anode structure with the microcracks network has been formed thus reducing significantly the strength and electrical conductivity of the material. Based on the data of thermodynamic and X-ray analysis the obtained results were related with the influence of temperature rise on the intensification of nickel oxidation and increase of residual stresses.

1. Sarantaridis D. and Atkinson A. Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: a review // Fuel Cells. – 2007. – № 3. – P. 246–258.
2. Durability of Ni anodes during reoxidation cycles / M. Ettler, H. Timmermann, J. Malzbender et al. // J. Power Sources. – 2010. – 195. – P. 5452–5467.
3. Solid Oxide Fuel Cells. Materials Properties and Performance / Eds.: J. W. Fergus, R. Hui, X. Li et al. – CRC Press, Taylor and Francis Group, 2009. – 314 p.
4. 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.

5. *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. P. Ostash, B. D. Vasylyv, V. Ya. Podhurs'ka et al. // *Materials Science*. – 2011. – **46**, № 5. – P. 653–658.)
6. *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. // Там же. – 2013. – **49**, № 2. – С. 5–13.  
(*Influence of reducing and oxidizing media on the physicochemical 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.)
7. *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.
8. *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.
9. *US Patent.* Preconditioning treatment to enhance redox tolerance of solid oxide fuel cells / A. Wood, D. Waldbillig. – № 8029946, October 04, 2011.
10. *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.
11. *Waldbillig D., Wood A., and Ivey D. G.* Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes // *J. Power Sources*. – 2005. – **145**. – P. 206–215.
12. *Tikekar N., Armstrong T., and Virkar A.* Reduction and reoxidation kinetics of nickel-based SOFC anodes // *J. Electrochem. Society*. – 2006. – **153**. – P. A654–A663.
13. *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.
14. *Use of the CSD program package for structure determination from powder data* / L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalii, Yu. N. Grin et al. // *Mat. Sci. Forum*. – 1993. – **133–136**. – P. 335–340.
15. *Васильєв Д. М.* Дифракционные методы исследования структур. – М.: Металлургия, 1977. – 248 с.
16. *Приборы и методы физического металловедения* / Под ред. Ф. Вейберга. – М.: Мир, 1973. – 428 с.
17. *Sun B., Rudkin R. A., and Atkinson A.* Effect of Thermal Cycling on Residual Stress and Curvature of Anode-Supported SOFCs // *Fuel Cells*. – 2009. – № 6. – P. 805–813.
18. *Ярославцев А. Б.* Основы физической химии. – М.: Научный мир, 1998. – 230 с.
19. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
20. *Redox study of anode-supported solid oxide fuel cell* / A. Faes, A. Nakajo, A. Hessler-Wyser et al. // *J. Power Sources*. – 2009. – **193**. – P. 55–64.
21. *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.
22. *Clemmer R. M. C. and Corbin S. F.* 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 // *Solid State Ionics*. – 2009. – **180**. – P. 721–730.
23. *Peraldi R., Monceau D., Pieraggi B.* Correlations between growth kinetics and microstructure for scales formed by high-temperature oxidation of pure nickel. I. Morphologies and microstructures. // *Oxid. Met.* – 2002. – **58**. – P. 249–273.
24. *Рябухин А. Г., Новоселова Е. Г., Самарин И. М.* Окисление никеля на воздухе с образованием тонких пленок // *Вестник Южно-Уральского гос. ун-та. Сер. Металлургия*. – 2005. – **50**, № 10. – С. 34–40.
25. *Thermal expansion of nickel-zirconia anodes in solid oxide fuel cells during fabrication and operation* / M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh et al. // *J. Electrochem. Society*. – 1998. – **145**. – P. 1374–1381.

Одержано 02.07.2014