

УДК 539.4.015: 666.3

ВПЛИВ РОБОЧОГО СЕРЕДОВИЩА ПАЛИВНИХ КОМІРОК НА СТРУКТУРУ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМІКИ СИСТЕМИ $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$

Б. Д. ВАСИЛИВ¹, В. Я. ПОДГУРСЬКА¹, О. П. ОСТАШ¹, І. О. ПОЛІШКО²,
Є. М. БРОДНІКОВСЬКИЙ², С. Е. ІВАНЧЕНКО², О. Д. ВАСИЛЬСВ²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

Досліджено властивості кераміки системи $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$, отриманої за технологіями спікання порошків і стрічкового лиття, у вихідному стані та після однократного відновлення у чистому водні та сумішах $Ar-5\% H_2$ і $N_2-10\% H_2-5\% CO_2$. Встановлено, що, використовуючи технологію стрічкового лиття, можна отримати матеріал для анодів-підкладок твердооксидних паливних комірок з дрібнішим зерном і одноріднішою структурою, що підвищує його міцність. Виявлено, що за наявності двоокису вуглецю у воденьвмісному середовищі ($N_2-10\% H_2-5\% CO_2$) міцність кермету 8YSZ-Ni знижується, порівняно з відновленням у суміші $Ar-5\% H_2$, зі зростанням його електропровідності.

Ключові слова: твердооксидна паливна комірка, кераміка системи 8YSZ-NiO, водень, диоксид вуглецю, структура, міцність, електропровідність.

Вступ. Паливна комірка (ПК) – це електрохімічний пристрій, який перетворює хімічну енергію в електричну. Існують різні типи ПК, проте найефективніші твердооксидні (ТОПК). Ще однією перевагою ТОПК є можливість використовувати, крім водню, інші види палива. Вони працюють також на монооксиді вуглецю і вуглеводнях (метан тощо) [1, 2]. Найуживанішим матеріалом для виготовлення анодів-підкладок ТОПК (anode-supported solid oxide fuel cell – SOFC) є кераміка системи $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$. Після відновлення у робочому воденьвмісному середовищі кермет $ZrO_2-Y_2O_3-Ni$ повинен забезпечувати високу електропровідність, задовільну міцність (≥ 100 МПа), співмірний до електролізу коефіцієнт теплового розширення та поруватість 25...35% [3]. Домішки (H_2O , H_2S , CO_2 тощо) в робочих середовищах ПК можуть спричинити експлуатаційну деградацію матеріалу анода, яка проявляється у втраті каталітичної здатності нікелю через осадження вуглецю на його поверхні; зміні морфології та властивостей (наприклад, міцності і електропровідності матеріалу) внаслідок дифузії вуглецю, а також утворенні сполук нікелю, зокрема зі сіркою [1, 4–6].

Традиційно для виготовлення анодів-підкладок використовують керамічні матеріали, отримані методом спікання порошків [7]. Проте серед усіх технологій виготовлення елементів пласких ТОПК сьогодні стрічкове лиття (tape casting) вважають найперспективнішим через можливість виготовлення стрічок з наперед заданими розмірами (ширина, довжина 1 mm...2 m; товщина 1...1000 μm), рівномірним розподілом структурних елементів в об'ємі та завдяки легкості масштабування виробництва [8–10]. Недоліком цього методу є необхідність відпрацювати технологію виготовлення бездефектної стрічки для кожного окремого порошку, оскільки від його морфологічних властивостей залежить склад вихідної

суспензії. Найчастіше суспензія складається з декількох компонентів (пластифікатора, розчинника та самого порошку), що ускладнює знаходження оптимального співвідношення між ними, щоб отримати бездефектні плівки. До того ж, на якість плівки впливають параметри лиття, зокрема, швидкість, умови висихання плівки тощо. Відлиті стрічки повинні бути без дефектів після висихання; структурно однорідними; пластичними (для полегшення роботи з ними); володіти механічною міцністю після спікання.

Мета дослідження – вивчити вплив технології отримання кераміки системи $ZrO_2\text{--}Y_2O_3\text{--}NiO$ та воденьвмісного середовища з домішками диоксиду вуглецю на її структуру, міцність, мікромеханізм руйнування та електропровідність після відновлення.

Матеріал і методика. Досліджували зразки кераміки 8YSZ–50NiO, отримані методом спікання порошків [7], а також стрічковим литтям за технологією ІПМ НАН України [11]. Для стрічкового лиття використали вихідні порошки NiO виробництва “Metals Kingdom Industry Limited” (Китай) з розмірами первинних частинок 0,90...0,96 μm та 8YSZ: ZrO_2 , стабілізований 8 mol% Y_2O_3 , виробництва “ZirconiaUkraine&Novitech” (Україна) з розмірами первинних частинок 0,10...0,15 μm . Порошки 8YSZ і NiO за масового співвідношення 40:60 змішували в ізопропиловому спирті у барабанному млині, використовуючи розмельні тіла з цирконієвої кераміки. Окрім суміші порошків 8YSZ–NiO, до складу суспензії входили: полімер-зв’язка – етилцелюлоза (“Sigma-Aldrich”, США); пластифікатор – дибутил фталат; розчинник – ізопропиловий спирт. Підготовлені суспензії відливали, застосовуючи машину для стрічкового лиття “ТТС-1200”. Після висихання у повітрі товщина відлитої стрічки становила 60...70 μm . Щоб отримати зразки анодів необхідної товщини (0,4 mm), поєднали необхідну кількість стрічок між собою. Заздалегідь стрічки фіксували за допомогою вакуумної пакувальної машини “Jumbo 30”. Поєднували багатошаровий пакет методом ізостатичного пресування у воді за допомогою ламінатора “IL-4008 PC”. Поєднані стрічки спікали в повітряній печі “1600 VMK” фірми Linn High Term (Німеччина) з контрольованою швидкістю нагрівання у два етапи: на першому відпалювали органічні складники (полімер-зв’язку та пластифікатор) при 450°C з витримкою 3 h; на другому – спікали при 1400°C з витримкою 2 h.

Структуру і фізико-механічні властивості кераміки вивчали після однократного відновлення при 600°C упродовж 4 h у чистому (99,9%) водні та у сумішах газів $Ar\text{--}5\text{ vol.}\% H_2$ і $N_2\text{--}10\text{ vol.}\% H_2\text{--}5\text{ vol.}\% CO_2$. Поруватість матеріалу визначали за допомогою гідростатичного зважування [12]. Міцність (σ_f) оцінювали за триточкового згину призматичних зразків розміром 0,4×4×22 mm. Структуру і мікрофрактографічні особливості зламів вивчали на сканівному електронному мікроскопі Carl Zeiss EVO-40XVP, а для локального хімічного аналізу використовували систему спектрального мікроаналізу INCA Energy 350. Електропровідність (σ) оцінювали за чотириточковою схемою [13], застосовуючи зонд C2080.1.

Результати та їх обговорення. Встановили, що, подібно до попередніх досліджень [14], у чистому водні спечена кераміка 8YSZ–NiO інтенсивно відновлюється за дифузійним механізмом. Утворюється структура повністю відновлених часточок Ni [14]. Міцність кермету 8YSZ–Ni знизилася на 51% порівняно з вихідною керамікою YSZ–NiO (див. таблицю). Внаслідок повного відновлення нікелевої фази досягається висока електропровідність $\sigma = 7,9 \cdot 10^5\text{ S/m}$ (див. таблицю), яка є на рівні для аналогічних функціональних матеріалів. За цього режиму об’єм вихідних часточок NiO зменшується на ~ 42% [15]. Через зміну питомого об’єму та утворення пор у нікелевій фазі втрачається значний відсоток міжфазних зв’язків і порушується цілісність матеріалу, що проявляється в переважно

міжзеренному мікромеханізмі руйнування [5, 7, 14]. Під час витримки цієї кераміки в суміші Ar–5% H₂ оксид нікелю відновлюється лише частково, і на його поверхні утворюються тонкі облямівки нікелю завтовшки 0,1...0,3 μm [14]. Зниження міцності кермету на 16% проти вихідної кераміки (див. таблицю) спричинене частковим структурним перетворенням нікелевої фази з подальшим незначним зменшенням об'єму. Це зумовлює змішаний (крихко-в'язкий) мікромеханізм руйнування. Електропровідність матеріалу $\sigma = 2,7 \cdot 10^5$ S/m (див. таблицю) забезпечують тонкі облямівки нікелю на часточках NiO, об'єднані в мережу [7, 14].

Фізико-механічні властивості кераміки системи 8YSZ–NiO після відновлення

Технологія отримання	Характеристики	Стан матеріалу			
		вихідний	після відновлення у:		
			H ₂	Ar–5% H ₂	N ₂ –10% H ₂ –5% CO ₂
Спікання порошків	σ_f , МПа	120	58	101	–
	$\sigma \cdot 10^{-5}$, S/m	~ 0	7,9	2,7	–
Стрічкове лиття	σ_f , МПа	196	40	158	134
	$\sigma \cdot 10^{-5}$, S/m	~ 0	0,8	3,3	4,3

Примітка: подано усереднені значення характеристик за випробувань не менше трьох зразків.

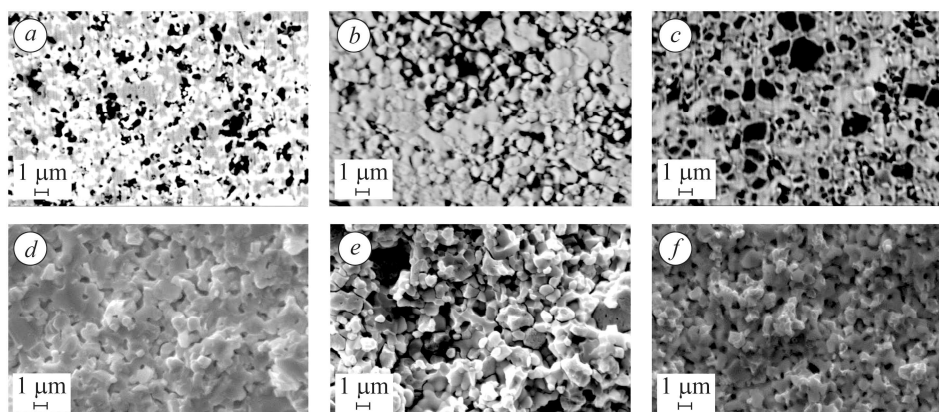


Рис. 1. Мікроструктура (a–c) і мікрофрактограми (d–f) кераміки, отриманої методом стрічкового лиття, у вихідному стані (a, d), після відновлення у чистому водні (b, e) і в суміші Ar–5% H₂ (c, f).

Fig. 1. Microstructure (a–c) and microfractographs (d–f) of ceramics obtained by tape casting in as-sintered state (a, d), after reduction in pure hydrogen (b, e) and Ar–5% H₂ mixture (c, f).

У вихідному стані мікроструктура кераміки, отриманої методом стрічкового лиття, дрібнозерниста і складається з оксидів 8YSZ та NiO за поруватості 17% (рис. 1a). Встановили (див. таблицю), що у вихідному стані цей матеріал має високу міцність (183...209 МПа). На відміну від спеченої кераміки, йому властивий відкольний череззеренний мікромеханізм руйнування (рис. 1d). Після витримки у водні оксид нікелю повністю відновився до металевого нікелю (рис. 1b), проте кермет володіє низькою міцністю (див. таблицю), що не задовольняє вимог до анодів-підкладок ТОПК ($\sigma_f > 100$ МПа [3]). Електропровідність такого матеріалу також низька (див. таблицю), що спричинено зеренною декогезією (рис. 1b). У його структурі і зламі (рис. 1b, e) поряд із дрібними часточками (середній розмір ~ 1 μm) знаходяться укрупнені їх агломерати (~ 5 μm), а також зафіксовано міжзеренний мікромеханізм руйнування (рис. 1e).

Після відновлення у суміші Ar–5% H₂ структура матеріалу достатньо дрібнозерниста і однорідна з облямівками металевого нікелю на часточках оксиду нікелю за поруватості 20% (рис. 1c). Поверхня зламу характерна для змішаного (крихко-в'язкого) мікромеханізму руйнування (рис. 1f) за відсутності вторинних міжзеренних тріщин, які зафіксували для кермету, відновленого у чистому водні. В результаті міцність цього матеріалу зменшилася лише на 19% порівняно з вихідним за достатньо високої електропровідності (див. таблицю). Тут слід зауважити, що за визначеними фізико-механічними характеристиками матеріал, одержаний стрічковим литтям, у вихідному стані та після відновлення у суміші Ar–5% H₂ переважає отриманий спіканням порошків, поступаючись йому після відновлення у чистому водні.

Далі вивчали вплив диоксиду вуглецю у воденьвмісному середовищі на властивості кераміки, виготовленої за технологією стрічкового лиття. Після витримки у суміші N₂–10% H₂–5% CO₂ структура кермету (рис. 2a) подібна до сформованої у суміші Ar–5% H₂ (рис. 1c), коли оксид нікелю відновлюється лише частково, але поруватість зростає до 40% проти 17% у вихідному стані та проти 20% після відновлення у суміші Ar–5% H₂. У результаті міцність цього матеріалу зменшилася на 32% проти вихідного стану, при цьому мікромеханізм руйнування міжзеренний за наявності на поверхні зламу дрібних і великих відкольних фасеток (рис. 2b), розмір яких сумірний з розмірами часточок нікелевої фази (рис. 2a, b). У відновленому так матеріалі зафіксували зростання електропровідності (див. таблицю).

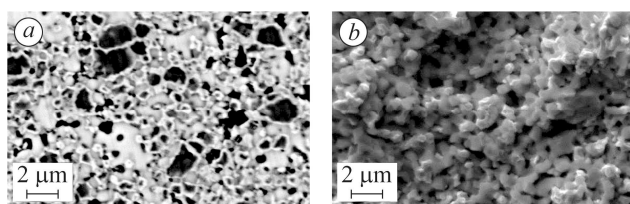


Рис. 2. Мікроструктура (a) і мікрофрактограма (b) кераміки, отриманої методом стрічкового лиття, після відновлення у суміші N₂–10% H₂–5% CO₂.

Fig. 2. Microstructure (a) and microfractograph (b) of ceramics obtained by tape casting after reduction in N₂–10% H₂–5% CO₂ mixture.

Така зміна міцності і електропровідності матеріалу пов'язана, очевидно, з впливом “карбюризаци” структури у цьому середовищі [1, 4]. Інтегральний хімічний аналіз виявив, окрім основних елементів (Zr, Y, Ni, O), вуглець (рис. 3a), якого локальним аналізом в оксиді нікелю не зафіксували (рис. 3b). Але виявили у цирконієвій фазі (рис. 3c), де він знаходиться, очевидно, на межах зерен, через що інтенсифікується міжзеренне руйнування (дрібні фасетки на мікрофрактограмі, див. рис. 2b). Крім цього, вуглець зафіксували на міжфазних межах цирконієвої фази і відновленого нікелю у вигляді облямівки навколо часточок NiO (рис. 3d), що також спричиняє міжзеренне руйнування (крупні фасетки на мікрофрактограмі, див. рис. 2b). Інтегральний розподіл (mapping) також свідчить про інтенсивне осадження вуглецю в структурі кермету (рис. 3e), що може підвищувати його електропровідність порівняно з відновленням у суміші Ar–5% H₂ (див. таблицю), хоча це може бути обумовлено також зростанням вмісту водню у суміші N₂–10% H₂–5% CO₂.

Таким чином, отримана методом стрічкового лиття кераміка системи ZrO₂–Y₂O₃–NiO за характеристиками міцності і електропровідності з урахуванням впливу воденьвмісного середовища задовольняє вимоги до матеріалів для анодів-підкладок ТОПК і переважає за цими властивостями кераміку, одержану методом спікання порошків. Проте за наявності диоксиду вуглецю у робочому середовищі, наприклад у синтез-газі, її слід вдосконалити.

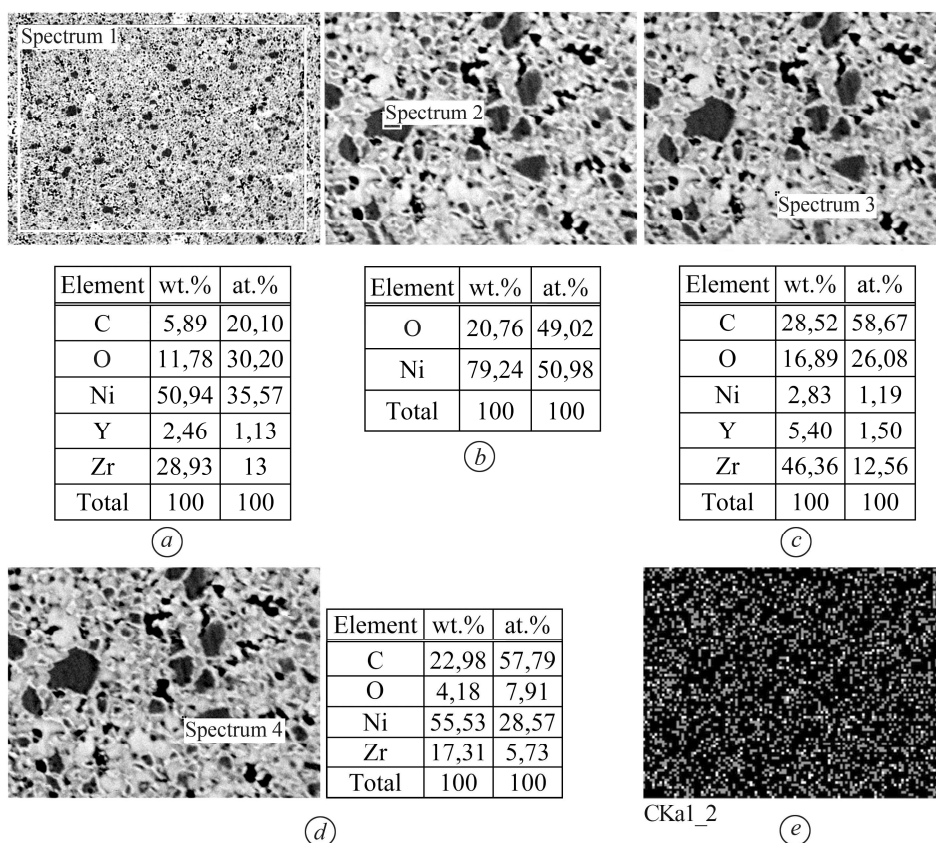


Рис. 3. Інтегральний (а) та локальний (b–d) вміст хімічних елементів, а також інтегральний розподіл вуглецю (e) в кераміці, отриманій методом стрічкового лиття, після відновлення у суміші N_2 –10% H_2 –5% CO_2 .

Fig. 3. Integral (a) and local (b–d) chemical composition, as well as integral distribution of carbon (e) in the ceramics obtained by tape casting after reduction in N_2 –10% H_2 –5% CO_2 mixture.

ВИСНОВКИ

Кераміка 8YSZ–NiO, отримана за технологією стрічкового лиття, є перспективнішою для виготовлення анодів-підкладок ТОПК, ніж одержана спіканням порошків. Вона має дрібніше зерно і одноріднішу структуру, через що її міцність підвищується на 63%. Після її однократного відновлення за наявності двоокису вуглецю у воденьвмісному середовищі (N_2 –10% H_2 –5% CO_2) міцність кермету 8YSZ–Ni знижується на 15% порівняно з відновленим у суміші Ar–5% H_2 . Це пов'язано з осадженням вуглецю на міжфазних межах ZrO_2 –Ni. При цьому електропровідність кермету зростає на 30%.

РЕЗЮМЕ. Исследованы свойства керамики системы ZrO_2 – Y_2O_3 –NiO, полученной по технологиям спекания порошков и ленточного литья, в исходном состоянии и после однократного восстановления в чистом водороде и смесях Ar–5% H_2 и N_2 –10% H_2 –5% CO_2 . Установлено, что ленточным литьем можно получить материал для анодов-подкладок твердооксидных топливных ячеек с более мелким зерном и однородной структурой, что повышает его прочность. Выявлено, что при наличии двуокиси углерода в водородсодержащей среде (N_2 –10% H_2 –5% CO_2) прочность кермета 8YSZ–Ni снижается по сравнению с восстановленным в смеси Ar–5% H_2 при росте его электропроводности.

Ключевые слова: твердооксидная топливная ячейка, керамика системы 8YSZ–NiO, водород, двуокись углерода, структура, прочность, электропроводность.

SUMMARY. The properties of ZrO_2 - Y_2O_3 -NiO ceramics obtained by powder sintering and tape casting technologies in the initial state and after one-time reduction in pure hydrogen and mixtures of Ar-5% H_2 and N_2 -10% H_2 -5% CO_2 were investigated. It was established that the use of tape casting technology allows us to obtain material for anodes-substrates of solid oxide fuel cells, which had a smaller grain and a more uniform structure, which caused an increase in its strength. It was found that the presence of carbon dioxide in hydrogen-containing medium (N_2 -10% H_2 -5% CO_2) caused a decrease in the strength of the 8YSZ-Ni cermet compared to that reduced in the Ar-5% H_2 mixture with increasing its electrical conductivity.

Keywords: *solid oxide fuel cells, ceramic system 8YSZ-NiO, hydrogen, carbon dioxide, structure, strength, electrical conduction.*

1. *Electrochemical performance of $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.9}M_{0.1}O_3$ perovskites as SOFC anodes in CO/CO_2 mixtures / F. M. Sapountzi, S. Brosda, K. M. Papazisi, S. P. Balomenou, D. Tsiplakides // J. Appl. Electrochem. – 2012. – 42. – P. 727–735.*
2. *SOFC operation with real biogas / A. Hagen, A. Winiwarter, H. Langnickel, G. Johnson // Fuel Cells. – 2017. – 17 (6). – P. 854–861.*
3. *Solid Oxide Fuel Cells. Materials Properties and Performance / J. Fergus, R. Hui, X. Li, D. Wilkinson, J. Zhang. – Boca Raton (USA): CRC Press, 2009. – 314 p.*
4. *CeO_2 - Co_3O_4 -CuO anode for direct utilisation of methane or ethanol in solid oxide fuel cells / B. Sarruf, J. Hong, R. Steinberger-Wilckens, P. De Miranda // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. – 43. – P. 6340–6351.*
5. *Vasylyv B., Podhurska V., and Ostash O. Preconditioning of the YSZ-NiO fuel cell anode in hydrogenous atmospheres containing water vapor // Nanoscale Res. Let. – 2017. – 12:265. DOI: 10.1186/s11671-017-2038-4.*
6. *Effect of a hydrogen sulfide-containing atmosphere on the physical and mechanical properties of solid oxide fuel cell materials / B. D. Vasylyv, V. Ya. Podhurska, O. P. Ostash, V. V. Vira // Springer Proceedings in Physics. – 2018. – 214. – P. 475–485.*
7. *Вплив відновлювального і окиснювального середовищ на фізико-механічні властивості керамік ScCeSZ-NiO та YSZ-NiO / Б. Д. Васильєв, В. Я. Подгурська, О. П. Осташ, О. Д. Васильєв, Є. М. Бродніковський // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – 49, № 2. – С. 5–13.*
(*Influence of reducing and oxidizing media on the physicomaterial properties of ScCeSZ-NiO and YSZ-NiO ceramics / B. D. Vasylyv, V. Ya. Podhurska, O. P. Ostash, O. D. Vasylyev, E. M. Brodnikovskiy // Materials Science. – 2013. – 49, № 6. – P. 135–144.*)
8. *Thorel A. S. Tape casting ceramics for high temperature fuel cell applications // Ceramic Materials (Ed. Wilfried Wunderlich). – BoD – Books on Demand, 2010. – P. 49–67.*
9. *Fabrication and characterization of Ni-ScZ gradient anodes/SSZ electrolyte for anode-supported SOFCs by tape casting and co-sintering technique / J. Chao, M. Yachun, Z. Naiqing, S. Kening // Int. J. Hydrogen Energy. – 2015. – 40. – P. 8433–8441.*
10. *Tape casting fabrication, co-sintering and optimisation of anode/electrolyte assemblies for SOFC based on BIT07-Ni/BIT07 / M. Letilly, O. Joubert, M.-T. Caldes, A. Le Gal La Salle // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – 37. – P. 4346–4355.*
11. *Tape casted SOFC based on Ukrainian 8YSZ powder / I. Polishko, S. Ivanchenko, R. Horda, Y. Brodnikovskiy, N. Lysunenko, L. Kovalenko // Materials Today: Proceedings. – 2019. – 6. – P. 237–241.*
12. *ГОСТ 2409–2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – М.: Стандартинформ, 2014.*
13. *Van der Pauw L. J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape // Philips Res. Reports. – 1958. – 13. – P. 1–9.*
14. *Influence of treatment temperature on microstructure and properties of YSZ-NiO anode materials / V. Podhurska, B. Vasylyv, O. Ostash, Y. Brodnikovskiy, O. Vasylyev // Nanoscale Res. Let. – 2016. – 11:93 DOI:10.1186/s11671-016-1306-z.*
15. *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.*

Одержано 24.09.2019