

Анод керамічної паливної комірки (Огляд)

Є. М. Бродніковський

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

Керамічна паливна комірка (КПК) є пристроєм, який екологічно безпечно і високоефективно (коефіцієнт корисної дії більший за 90%) перетворює хімічну енергію палива в електричну і теплову. Як електрохімічний пристрій, КПК складається з електроліту і електродів, анода і катода. Зазвичай комірка будується на аноді, тобто фактично анод є основою усієї комірки. Він не тільки забезпечує проходження хімічних реакцій окиснення палива, а й витримує термомеханічне навантаження у відновному і окиснювальному середовищах. Приведено стислий огляд проблем, які вирішуються при створенні структури анода, яка відповідає вимогам щодо його властивостей.

Ключові слова: керамічна паливна комірка; анод $Ni-ZrO_2$.

Вступ

Перетворення енергії палива у традиційній енергетиці є не екологічним, затратним і багатостадійним процесом, який зазвичай забезпечує коефіцієнт корисної дії на рівні ~20—40%. Альтернативою є паливні комірки, які дозволяють екологічно чисто (продуктами перетворення є вода і CO_2) і з високою ефективністю виробляти електричну енергію (ККД до 65—80%). Одним з найперспективніших їхніх видів є керамічні комірки з робочою температурою 600 °С, у створенні електроліту для яких українські науковці досягли значних успіхів [1].

Керамічна паливна комірка (КПК) складається з твердого оксидного електроліту ZrO_2^c (діоксиду цирконію, стабілізованого у кубічній модифікації) та електродів, анода і катода, які виводять електрику назовні. Схематично КПК зображена на рис. 1. Паливні та окиснюючі гази подаються на анод і катод відповідно. Електрична енергія генерується шляхом електрохімічного окиснення палива киснем повітря.

Є декілька схем побудови паливних комірок. Найбільшого успіху зазнали пласкі комірки на аноді. Оскільки усі складові комірки, особливо електроліт, мають бути тонкими (10—30 мкм), вся комірка потребує носія-підкладки. На даний час пористий кермет $Ni-ZrO_2^c$ залишається найпоширенішим анодним матеріалом КПК через його відповідність більшості вимог [2], незважаючи на те, що досліджено і вже запропоновано багато альтернативних матеріалів [3].

Важливою вимогою для анода, який є носієм всієї КПК, є його міцність, яка має становити не менше 100 МПа [4]. Анод має мати достатню міцність, яка б дозволяла працювати з КПК під час її виготовлення і забезпечувала її надійну роботу. Міцність анода забезпечується в основному керамічною складовою — ZrO_2^c ; металева фаза і пористість знижують її. Зазвичай анод виготовляють із суміші порошків NiO і ZrO_2^c . Подальше перетворення оксиду NiO в металевий нікель відбувається у процесі першого запуску КПК.

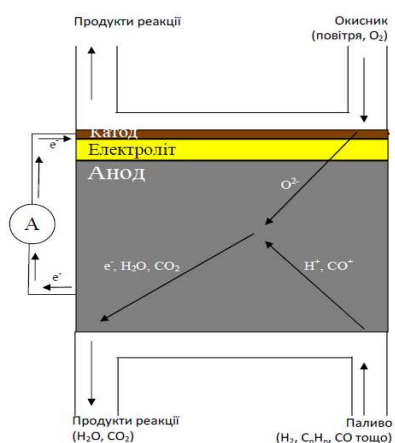


Рис. 1. Схематичне зображення роботи керамічної паливної комірки

Кожна з складових анода надає йому необхідні властивості. Реакція окиснення палива на аноді Ni—ZrO_2^c може відбуватися лише на межі трьох фаз: пора—електроліт ZrO_2^c —металевий Ni [5]. Схематично межа трьох фаз між анодом Ni—ZrO_2^c і електролітом ZrO_2^c наведена на рис. 2. Пористість забезпечує підведення палива і відведення продуктів реакції. По ZrO_2^c , який є іонним провідником, з електроліту (ZrO_2^c) до місць реакції надходять іони кисню, де вони і вступають у реакцію з паливом (H_2 , CO , C_nH_n та ін.). Нікель виконує дві функції. Як каталізатор він сприяє дисоціації молекули палива і його окисненню. Наприклад, при окисненні водню утворюється вода і вивільняються електрони, які відводяться металевим нікелем уже як електричним провідником назовні.

При розриві зв'язності однієї з фаз електрохімічна реакція в аноді не буде відбуватися. Відірване від загальної мережі місце реакції не приймає участі у корисній дії комірки, якщо: іони з електроліту не можуть підійти до місця реакції; молекули паливного газу не можуть підійти до місця реакції; електрони не можуть бути виведені назовні. Поєднана з електролітом керамічна складова анода поширює реакційну зону з межі з електролітом в товщу анода. Тому зв'язність цих трьох складових у структурі анода є необхідною передумовою для утворення максимально розвиненої реакційної зони анода.

Вибір вмісту фаз і їхнього розподілу у структурі анода Ni—ZrO_2^c для забезпечення його необхідних властивостей є складним завданням, яке лежить на межі матеріалознавчих, електрохімічних і конструкторських рішень. У більшості відомих робіт останнього десятиріччя, які присвячені дослідженню властивостей анода КПК, увага приділяється емпіричній оптимізації складу, структури і властивостей композиційного анода Ni—ZrO_2^c [3, 5, 6]. Властивості анода Ni—ZrO_2^c у значній мірі залежать від властивостей вихідних матеріалів, перш за все порошків NiO і ZrO_2^c [7].

Забезпечення структури і властивостей анода Ni—ZrO_2

Електричні властивості. Залежність електричної провідності анода від вмісту в ньому нікелю має S-подібний пороговий вигляд [8]. Отже, при

оптимізації вмісту нікелю в аноді важливим є не дослідження точного вигляду залежності провід-

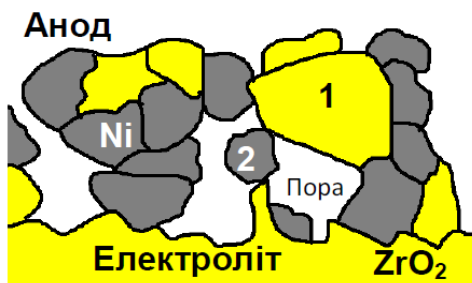


Рис. 2. Схематичне зображення меж трьох фаз Ni—ZrO_2^c —пора в аноді КПК: частинки 1 і 2 не є активними через відокремлення від інших.

ності від кількості складових анода, потрібна лише наявність електричної провідності, яка забезпечується металеву складовою (електрична провідність або ϵ , або її немає). Висока електрична провідність анода Ni—ZrO₂^c з'являється при утворенні суцільної безперервної мережі з нікелю.

Каталітичні властивості. Нікель має високі каталітичні властивості до дисоціації молекул палива (H₂, C_nH_n), що є умовою проходження електрохімічної реакції на аноді [2]. Висока каталітична активність нікелю може призводити до осадження на ньому вуглецю за умов прямого застосування вуглеводнів як палива при температурі нижчої за 800 °С. Навуглецювання поверхні нікелю призводить до втрати місць проходження електрохімічної реакції. Через світову тенденцію до зниження робочої температури КПК до 600 °С активно розвиваються два напрямки вирішення цієї проблеми: підготовка вуглеводневого палива перед подачею його на анод і розроблення оксидного анода, стійкого до навуглецювання [3].

Механічні властивості. Критичним явищем при виготовленні анода є відновлення нікелю і формування у структурі композита NiO—ZrO₂^c безперервної мережі металеві нікелевої фази, що перетворює оксидний композит у кермет Ni—ZrO₂^c. В літературі обмаль робіт щодо дослідження міцності анода до і після відновлення Ni в ньому [4, 9—11], які суттєво різняться між собою. Так, в роботі [4] встановлено, що відновлення нікелю в композиті NiO—ZrO₂^c знижує їхню міцність на 30—50%. Як правило, таке падіння міцності пояснюють збільшенням пористості композитів Ni—ZrO₂^c після відновлення Ni. В роботах [9, 10], наприклад, наведено міцність анодів Ni—ZrO₂^c на рівні 20 МПа. Науковці дослідницького центру Forschungszentrum Jülich (FZJ, Німеччина), який є провідним у розробленні керамічних паливних комірок, вказують, що міцність їхніх відновлених анодів різної щільності знаходиться в межах 70—90 МПа [11]. За досвідом авторів роботи [12], розкид значень міцності відновлених анодів, виготовлених з механічної суміші порошків NiO і ZrO₂^c, обумовлений випадковим розташуванням частинок. При цьому втрачається зв'язність частинок ZrO₂^c в структурі анода, що і призводить до зниження міцності. Збільшення у вихідній суміші вмісту нікелевої фази також веде до втрати зв'язності цирконієвої фази в аноді [12].

Впливати на вміст нікелю і його розподіл в аноді можливо і через застосування різних методів виготовлення анодів. Основним напрямком покращення структури анода є вдосконалення розподілу частинок NiO і ZrO₂^c в шихті через введення нікелю за допомогою хімічних методів [8, 13]: спільного осадження, плакування, синтезу горіння, золь-гель тощо. Частинки ZrO₂^c в структурі таких анодів вкриті нікелем і, по суті, відокремлені одна від одної [8]. Втрата зв'язності керамічного цирконієвого каркаса в аноді призводить до деградації його структури під час роботи і зниження ефективності КПК.

Пошук і розроблення нових анодних матеріалів сприяє впровадженню нових методів для поєднання матеріалів, які традиційним шляхом через утворення суміші оксидів застосувати не можна. Наприклад, для виготовлення анода Cu—ZrO₂^c застосовано методику просочування [5] через те, що температури плавлення оксидів міді CuO₂ і CuO є низькими (1235 і 1326 °С) для спікання анодного композита на основі ZrO₂^c.

Подібним способом у роботі [14] забезпечували каталітичні властивості оксидного анода $\text{SrTiO}_3\text{—ZrO}_2^{\text{c}}$ — вводили нікель у вигляді водного розчину солі $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Встановлено, що таке введення нікелю в анод не створює внутрішніх структурних напружень при його окисненні або відновленні через проходження всіх змін об'єму нікелю в середині пор [14]. Дивним є те, що метод просочування, який широко використовується для виготовлення електричних контактів, майже не освітлений в літературі, присвяченій КПК. По своїй суті він повинен ідеально забезпечувати структурну зв'язність складових анода: ZrO_2^{c} —Ni-пора.

Авторами роботи [15] відпрацьовано методику виготовлення анодів просочуванням. Така методика дозволила зберегти в аноді зв'язність керамічної складової (ZrO_2^{c}) після відновлення нікелю, що важко досягти при виготовленні анода з механічної суміші порошків. Більш того, даний метод дозволяє врегулювати вміст нікелю в аноді. Отже, необхідний вміст нікелю для створення електрично-провідної мережі знижується до 20—25% (мас.) за рахунок рівномірного розподілу нікелю по поверхні пор в керамічному остові ZrO_2^{c} . Розроблені аноди є перспективними для створення на них КПК.

Висновки

Незважаючи на те, що вже виконано багато досліджень щодо вдосконалення властивостей, структури анодів КПК і пошуку нових альтернативних матеріалів для них, кермет $\text{Ni—ZrO}_2^{\text{c}}$ залишається найбільш поширеним в застосуванні в КПК завдяки відповідності багатьом вимогам і порівняно низькій вартості матеріалів. Тим не менш, залишаються певні складнощі забезпечення стабільності структури анодного композита в часі, до кінця не вирішені проблеми з коксуванням місць проходження реакції при прямому використанні вуглеводневого палива. Також треба зауважити, що останні вдалі наробки щодо виготовлення прототипів батарей на основі КПК виконані на основі традиційних матеріалів (анод— $\text{Ni—ZrO}_2^{\text{c}}$, електроліт— ZrO_2^{c}). Отже, прогрес розвитку КПК матеріалів йде, перш за все, через розроблення і використання нових методів виготовлення компонентів КПК для вдосконалення їхньої структури і оптимізацію складових, а не через впровадження нових матеріалів.

1. *Vasylyev O.* Structural, mechanical, and electrochemical properties of ceria doped scandia stabilized zirconia / [O. Vasylyev, A. Smirnova, M. Brychevskiy, I. Brodnikovskiy et al.] // *Mater. Science of Nanostructures.* — 2011. — **1.** — P. 70—80.
2. *Winciewicz K. C.* Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives / K. C. Winciewicz, J. S. Cooper // *J. of Power Sources.* — 2005. — **140.** — P. 280—296.
3. *Cowin I.* Recent progress in the development of anode materials for solid oxide fuel cellspeter / [I. Cowin, C. Petit, R. Lan, J. Irvine and T. Shanwen] // *Adv. Energy Mater.* — 2011. — **1.** — P. 314—332.
4. *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. Lara-Curzio // *Acta Mater.* — 2004. — **52.** — P. 5747—5756.
5. *Gorte R. J.* SOFC anodes for the direct ectrochemical oxidation of hydrocarbons / R. J. Gorte, J. M. Vohs // *J. of Catalysis.* — 2003. — **216.** — P. 477—486.
6. *Atkinson A.* Advanced anodes for hightemperature fuel cells / [A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte et al.] // *Nature.* — 2004. — **3.** — P. 17—27.

7. Бродніковський Є. М. Закономірності формування структури, механічних та електрохімічних властивостей анода Ni—ZrO₂ керамічної паливної комірки: Дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01. — К., 2012. — 197 с.
8. Pratihari S. K. Processing microstructure property correlation of porous Ni—YSZ cermets anode for SOFC application / S. K. Pratihari, A. Dassharma, H. S. Maiti // Mater. Res. Bull. — 2005. — **40(11)**. — P. 1936—1944.
9. Grahl-Madsen L. Mechanical strength and electrical conductivity of Ni—YSZ cermets fabricated by viscous processing / L. Grahl-Madsen, P. H. Larsen, N. Bonanos // J. Mater. Sci. — 2006. — **41**. — P. 1097—1107.
10. 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 // J. of Power Sources. — 2007. — **163**. — P. 926—932.
11. Naanappel V. A. C. Characterisation of Ni-cermets SOFCs with varying anode densities / V. A. C. Naanappel, J. Mertens, J. Malzbender // Ibid. — 2007. — **171**. — P. 789—792.
12. Бродніковський Є. М. Механічна поведінка NiO—ZrO₂ анодів керамічних паливних комірок / Є. М. Бродніковський, Б. Д. Василів, О. П. Остах // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / Під заг. ред. В. В. Панасюка. — Львів : ФМІ НАНУ, 2009. — С. 515—520.
13. Duran P. Processing and characterization of nickel oxaid/zirconia/composite prepared by polymeric complex solution synthesis / [P. Duran, J. Tartaj, F. Capel, C. Moure] // J. of the European Ceramic Society. — 2003. — **23**. — P. 2125—2133.
14. Fu Q. An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells / [Q. Fu, F. Tietz, D. Sebold et al.] // J. of Powder Sources. — 2007. — **171**. — P. 663—669.
15. Бродніковський Є. М. Виготовлення осового анода для керамічних паливних комірок та дослідження його механічної поведінки / [Є. М. Бродніковський, М. М. Бричевський, В. І. Чедрик та ін.] // Электронная микроскопия и прочность материалов. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2010. — Вып. 17. — С. 97—101.

Анод керамического топливного элемента (Обзор)

Е. Н. Бродниковский

Керамический топливный элемент (КТЭ) является устройством, которое экологически безопасно и высокоэффективно (КПД более 90%) преобразовывает химическую энергию топлива в электрическую и тепловую. Как электрохимическое устройство, КТЭ состоит из электролита и электродов, анода и катода. Обычно элемент строится на аноде, то есть фактически анод является основой всего КТЭ. Он не только обеспечивает прохождение химических реакций окисления топлива, но и выдерживает термомеханические нагрузки в восстановительной и окислительной средах. Дан краткий обзор проблем, решаемых при создании структуры анода, которая соответствует требованиям к его свойствам.

Ключевые слова: керамический топливный элемент, анод Ni—ZrO₂.

Overview: ceramic fuel cell anode

I. Brodnikovskiy

Solid oxide fuel cell (SOFC) is a device that could environmentally friendly and high efficiently (with an efficiency of over 90%) transform chemical energy of a fuel into electricity and heat. As an electrochemical device, SOFC consists of electrolyte and electrodes, an anode and a cathode. Typically, cell is manufactured on the anode, the anode is in fact the basis of all of the cell. It does not only allow the passage of fuel oxidation chemical reactions, but can withstand the thermomechanical stress in the reducing and oxidizing atmospheres. The article gives a brief overview of the issues addressed in the creation of a structure of the anode, which meets the requirements of its properties.

Keywords: solid oxide fuel cell, anode Ni—ZrO₂.