

Дослідження фазових рівноваг в системі ZrO_2 — NiO при низькому вмісті NiO для створення керамічних паливних комірок

М. С. Глабай, Я. С. Тищенко, Є. М. Бродніковський,
М. М. Бричевський, С. М. Лакиза

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

В зв'язку з суперечливими даними літератури про взаємодію в системі ZrO_2 — NiO вивчено фазові співвідношення в ній при низькому вмісті NiO . Рентгенівським дослідженням підтверджено, що кубічна структура NiO не стабілізує кубічну структуру ZrO_2 . Розчинність NiO в ZrO_2 не перевищує 1% (мол.). В системі має місце евтектична взаємодія компонентів.

Ключові слова: фазові рівноваги, оксиди цирконію, нікелю, керамічні паливні комірки.

Вступ

Керамічна паливна комірка (КПК) є одним з найперспективніших енергогенеруючих пристроїв завдяки своїй високій ефективності, екологічності та можливості використання різних видів палива. Необхідність застосування дорогіших металів як каталізаторів для КПК повністю відсутня, тому що доволі висока операційна температура 500—1000 °С забезпечує значну ефективність перетворення хімічної енергії в електричну.

За час виготовлення і роботи КПК із-за дифузії елементів можуть відбуватися процеси так званого "отруєння" електроліту, коли він збагачується складовими елементами електродів. Максимум іонної провідності діоксиду цирконію забезпечує певний (1—16% (мол.)) вміст стабілізуючої добавки, причому менший або більший за наведений вміст стабілізатора знижує його іонну провідність. Це безпосередньо впливає на ефективність роботи всієї КПК.

Відомо, що нікель, який дифундує в діоксид цирконію, може виконувати роль додаткової стабілізуючої добавки. Тому при приготуванні порошку діоксиду цирконію для виготовлення анода можна зменшувати вміст кошовної стабілізуючої добавки з урахуванням дифузії Ni під час роботи анода, що в цілому позитивно вплине на стабільність усієї паливної комірки.

Окремо взята КПК складається з твердого оксидного електроліту, анода, катода і з'єднувача. Самим поширеним матеріалом електроліту є стабілізований у кубічній фазі діоксид цирконію (далі ZrO_2) завдяки його високій іонній провідності, механічній і хімічній стабільності в умовах відновного і оксидного середовищ при температурах 600—1000 °С, а також через його відносно невисоку вартість. Електролітний матеріал ZrO_2 використовується також для виготовлення композиційного анода ZrO_2 — Ni ,

© М. С. Глабай, Я. С. Тищенко, Є. М. Бродніковський, М. М. Бричевський,
С. М. Лакиза, 2014

який уже впродовж майже 40 років залишається самим вживаним у КПК. Згодом було показано [1], що ефективність і час роботи анода збільшуються при виготовленні його не з металевого порошку нікелю, а з суміші порошків NiO і ZrO₂. У такому аноді в процесі його експлуатації NiO відновлюється до металевого нікелю, запобігаючи коалесценції частинок нікелю при спіканні, яка призводить до структурної нестабільності анода.

Незалежно від конструкції (трубчастої або пласкої [2]) у більшості випадків КПК виготовляють на основі одного з електродів [3, 4], на який наносяться інші складові у вигляді тонких шарів (7—20 мкм). Електроліт рідше застосовують як механічну основу КПК через температурне обмеження використання КПК (~1000 °С). Товщина таких електролітів (50—150 мкм) зумовлює значне збільшення їхнього омичного опору. Частіше за все в якості електрода-носія, який є відносно товстим (1,5—2 мм), використовується анодний композит через меншу вартість його матеріалу у порівнянні з перовскитними катодами. У КПК з електродним носієм електролітний шар має товщину 7—10 мкм, що значно зменшує омичний опір і дозволяє знизити робочу температуру до 600 °С.

Для виготовлення КПК основним матеріалом є ZrO₂. Він відіграє вирішальну роль у створенні відповідної структури поруватого анода і щільного електроліту. Одержання тої чи іншої структури вимагає свого "особливого" порошку з певними морфологічними властивостями, за допомогою якого можливо забезпечити її виготовлення.

Отже, дослідження фазових рівноваг в системі ZrO₂—NiO допоможе коригувати вихідний хімічний склад електроліту і анода за допомогою стабілізаційних добавок з урахуванням часткової їх стабілізації впродовж виготовлення і роботи КПК. Це, в свою чергу, покращить іонну провідність електроліту і збільшить потужність КПК.

Огляд літератури

В літературі наявні обмежені дані про вплив NiO на стабілізацію ZrO₂. Іонний радіус Ni²⁺ (0,078 нм) близький за розміром до іонного радіуса Zr⁴⁺ (0,087 нм) [5], але розчинність Ni²⁺ в ZrO₂ однозначно не встановлена. Незважаючи на широке використання матеріалів системи NiO—ZrO₂, існує лише кілька досліджень, в яких було вивчено реакції між NiO і ZrO₂ з метою визначення відносної розчинності та стабільності кубічної фази ZrO₂ [6—8]. Діаграми фазових рівноваг NiO—ZrO₂ не вивчено і все ще залишається деяка суперечність щодо розчинності NiO в ZrO₂.

Так, авторами роботи [7] використано мікрозондовий аналіз, щоб визначити межу розчинності 2% (мол.) NiO в ZrO₂. Через деякий час зольгель методом отримано серію зразків ZrO₂—NiO та рентгенівським методом показано, що у ZrO₂ розчиняється до 20% (мол.) NiO [1]. Крім того, методом рентгенофазового аналізу та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановлено, що іони Ni²⁺ заміщають іони Zr⁴⁺ в ґратці ZrO₂. Автори роботи [1] також виявили, що присутність NiO стабілізує кубічну фазу ZrO₂ і вона залишається стабільною навіть при нагріванні впродовж 12 год при 1000 °С. За даними рентгенофазового аналізу, у зразках з вмістом NiO вище 20% (мол.) (рис. 1) оксид нікелю чітко ідентифікується ($2\theta = 37,3; 43,4; 61,6$ град) як друга фаза.

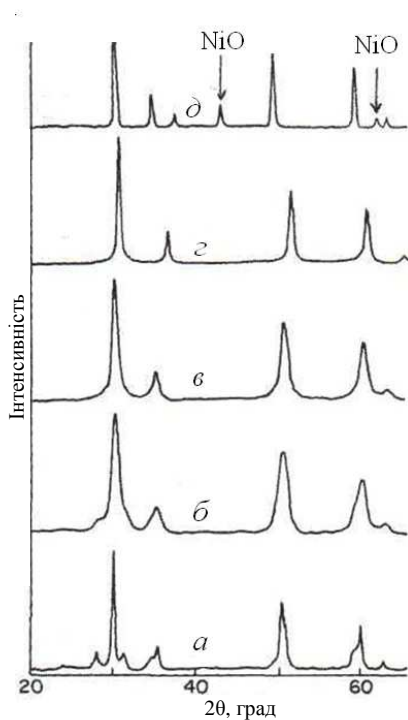


Рис. 1. Рентгенограми зразків системи ZrO_2-NiO [1] (% (мас.): *a* — $100ZrO_2$; *б* — $98ZrO_2-2NiO$; *в* — $90ZrO_2-10NiO$; *г* — $80ZrO_2-20NiO$; *д* — $75ZrO_2-25NiO$).

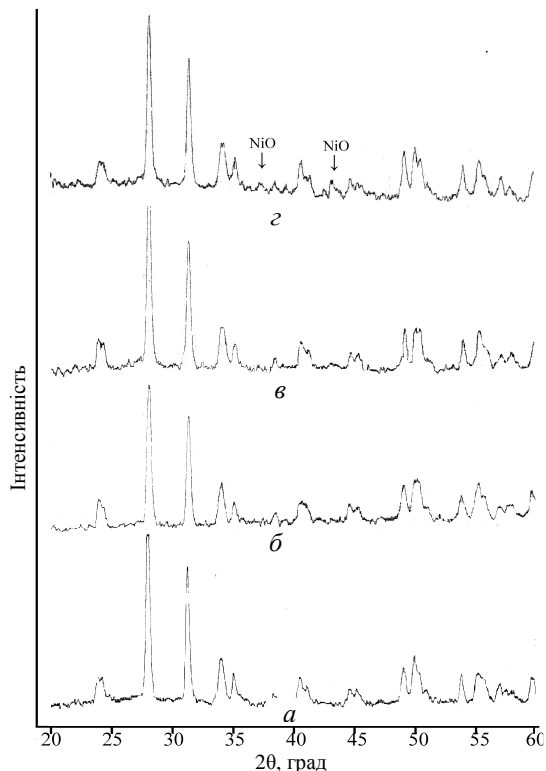


Рис. 2. Дифрактограми зразків (% (мас.)) системи ZrO_2-NiO , відпалених при $1550\text{ }^\circ\text{C}$: *a* — $98ZrO_2-2NiO$; *б* — $90ZrO_2-10NiO$; *в* — $85ZrO_2-15NiO$; *г* — $84ZrO_2-16NiO$.

Експериментальна частина

Зразки одержували хімічним методом. Вихідними речовинами для приготування зразків хімічним методом слугували $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки Ч (Донецький завод хімреактивів) та порошок NiO марки ХЧ (Свердловський завод хімреактивів). Зважені на аналітичних вагах ВЛР-200 з точністю до $0,0005\text{ г}$ необхідні кількості речовин розчиняли у воді з додаванням декількох крапель концентрованої азотної кислоти, висушували і пресували в таблетки діаметром і висотою 5 мм . Одержані таблетки випалювали у повітрі при $900\text{ }^\circ\text{C}$ з метою видалення органічних речовин і часткового реагування компонентів суміші один з одним. Зразки відпалювали у повітрі в печі СУОЛ-0,25,1/12,5-И1 при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 280 год та в вакуумній печі СШВЛ-1,2,5/25 М04 при $1550\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 170 год. З метою досягнення рівноважного стану зразки подрібнювали і перепресовували через кожні $10-12\text{ год}$.

Плавлені та відпалені зразки досліджували методами високотемпературного диференціального термічного аналізу (ВДТА) до $2300\text{ }^\circ\text{C}$ [4], рентгенофазового (ДРОН-1,5, CuK_α -випромінювання, Ni фільтр) та кристалооптичного аналізів (МИН-8, високозаломлюючі імерсійні рідини та сплави сірки з селеном) і вивчали мікроструктуру (JEOL, Superprobe-733). Точність вимірювання показників заломлення за допомогою імерсійних рідин становила $\pm 0,003$, а сплавів — $\pm 0,02$.

Результати досліджень

Склади досліджених зразків наведено у таблиці. Рентгенофазовий аналіз зразків, відпалених при 1300 та 1550 °С, показав, що вони складаються з моноклінної (М) фази ZrO_2 та кубічної фази (С) NiO . Відмітимо, що рефлекси фази NiO чітко ідентифікуються починаючи із зразка 14 (рис. 2).

Залежність параметра a моноклінної ґратки ZrO_2 від складу зразків наведено на рис. 3. Вона вказує на відсутність помітної розчинності NiO у ZrO_2 . Такий висновок свідчить про помилковість результатів [1], які виявили розчинність 20%. За нашими даними, розчинність NiO у ZrO_2 не перевищує 1% (мол.). Наявність двох систем ліній на дифрактограмах зразків підтверджує евтектичний характер взаємодії в системі ZrO_2-NiO , виявлений в більш ранніх дослідженнях [9].

Фазовий склад зразків, відпалених при 1300 та 1550 °С

Номер зразка	Склад, % (мол.)		Фазовий склад*	
	ZrO ₂	NiO	1300 °С	1550 °С
1	99	1	M-ZrO ₂ (5,27525)	M-ZrO ₂ (5,27443)
2	98	2	M-ZrO ₂ (5,27523)	M-ZrO ₂ (5,27525)
3	97	3	M-ZrO ₂ (5,27527)	M-ZrO ₂ (5,27565)
4	96	4	M-ZrO ₂ (5,27525)	M-ZrO ₂ (5,27563)
5	95	5	M-ZrO ₂ (5,27540)	M-ZrO ₂ (5,27533)
6	94	6	M-ZrO ₂ (5,27533)	M-ZrO ₂ (5,27540)
7	93	7	M-ZrO ₂ (5,27604)	M-ZrO ₂ (5,27496)
8	92	8	M-ZrO ₂ (5,27549)	M-ZrO ₂ (5,27566)
9	91	9	M-ZrO ₂ (5,27554)	M-ZrO ₂ (5,27474)
10	90	10	M-ZrO ₂ (5,27646)	M-ZrO ₂ (5,27549)
11	89	11	M-ZrO ₂ (5,27635)	M-ZrO ₂ (5,27566)
12	88	12	M-ZrO ₂ (5,27640)	M-ZrO ₂ (5,27566)
13	87	13	M-ZrO ₂ (5,27558)	M-ZrO ₂ (5,27566)
12	86	14	M-ZrO ₂ (5,27600)	M-ZrO ₂ (5,27557)
13	85	15	M-ZrO ₂ (5,27604)	M-ZrO ₂ (5,27654)
14	84	16	M-ZrO ₂ (5,27595) + C-NiO (4,17975)	M-ZrO ₂ (5,27650) + C-NiO (4,17817)
15	83	17	M-ZrO ₂ (5,27610) + C-NiO (4,17998)	M-ZrO ₂ (5,27659) + C-NiO (4,17835)
16	82	18	M-ZrO ₂ (5,27555) + C-NiO (4,17998)	M-ZrO ₂ (5,27620) + C-NiO (4,17929)
17	81	19	M-ZrO ₂ (5,26259) + C-NiO (4,17928)	M-ZrO ₂ (5,27600) + C-NiO (4,17860)
18	80	20	M-ZrO ₂ + C-NiO (4,17782)	M-ZrO ₂ + C-NiO (4,17817)

*Наведено значення тільки параметра a моноклінної ґратки ZrO_2 .

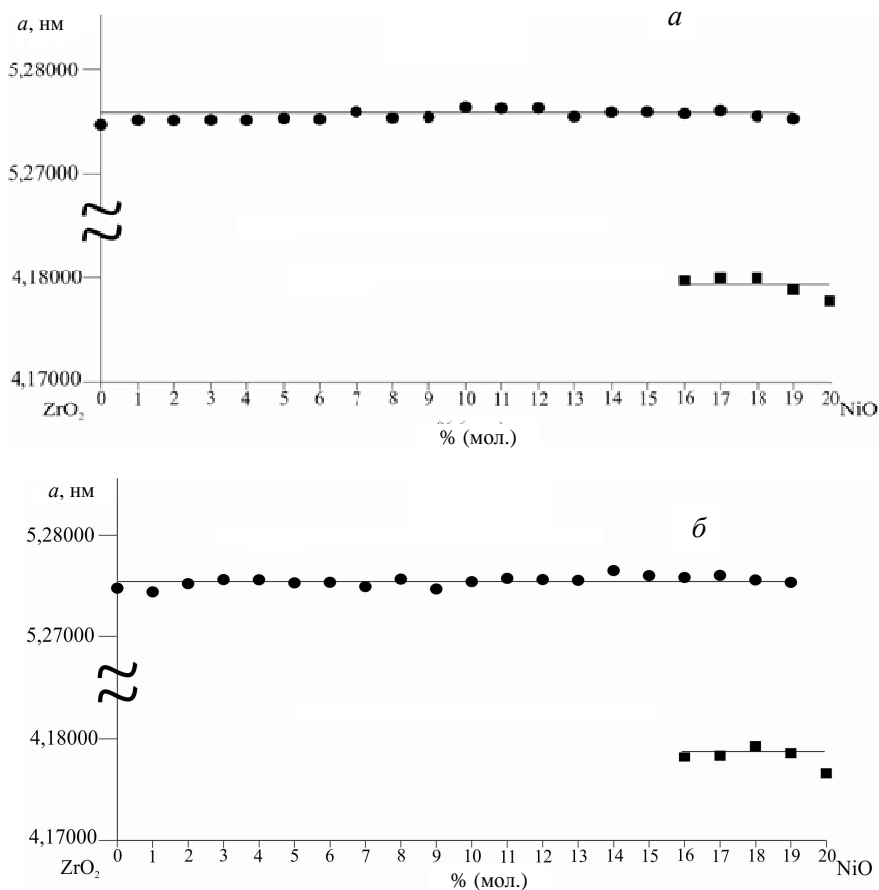


Рис. 3. Залежність параметрів a моноклінної ґратки ZrO_2 та кубічної ґратки NiO від складу в зразках системи ZrO_2 —NiO після відпалу при 1300 (а) та 1500 °С (б).

Висновки

Кубічна фаза NiO не стабілізує кубічну/тетрагональну структуру ZrO_2 . Розчинність NiO у ZrO_2 не перевищує 1% (мол.). Підтверджено евтектичний характер взаємодії в системі ZrO_2 —NiO. Встановлено закономірності взаємодії в системі ZrO_2 —NiO при низькому вмісті NiO. Це має загальнонаукове значення і буде використано для розробки рекомендацій зі створення технологій одержання керамічних паливних комірок. Подальше дослідження взаємодії в цій системі слід спрямувати на встановлення координат евтектики (склад і температура) та побудову діаграми стану системи ZrO_2 —NiO в широкому інтервалі складів і температур.

1. *Mohan K. Dongare oxidation activity and ^{18}O -isotope exchange behavior of nickel oxide-stabilized cubic zirconia* / [K. Dongare Mohan, Kusum Malshe, Chinnakonda S. Gopinath et al.] // *J. of Catalysis*. — 2004. — **222**. — P. 80—86.
2. *Singhal S. C. High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications* / S. C. Singhal, K. Kendall. — Elsevier : Oxford, U. K., 2003. — 406 p. — (ISBN 10: 1-85617-387-9, ISBN 13: 978-1-85617-387-2).

3. *Tietz F.* Components manufacturing for solid oxide fuel cells / F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stover // *Solid State Ionics*. — 2002. — **152, 153**. — P. 373—381.
4. *Gorte R.* Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid oxide fuel cell / [R. Gorte, S. Park, J. Vohs, C. Want] // *Adv. Mater.* — 2000. — **12**. — P. 1465—1469.
5. *Shannon R. D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* — 1976. — **A32**. — P. 751—767.
6. *Chang W. S.* Phase equilibria of zirconia-dispersed ceramic in NiO—Al₂O₃—ZrO₂ system / W. S. Chang, S. Chen, and P. Shen // *Mater. Sci. Eng.* — 1991. — **A145**. — P. 113—128.
7. *Dhalenne G.* Kinetics and mechanism of the reduction of nickel oxide in aligned nickel oxide-zirconia and nickel oxide-yttria eutectic structures / G. Dhalenne, B. Bonvalot, and A. Revcolevschi // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1990. — **73**, No. 6. — P. 1524—1538.
8. *Bose A. C.* Formability of metastable tetragonal solid solution in nanocrystalline NiO—ZrO₂ powders / A. C. Bose, R. Ramamoorthy, and S. Ramasamy // *Mater. Lett.* — 2000. — **44**. — P. 203—217.
9. *Dhalenne G.* Directional solidification in the NiO—ZrO₂ / G. Dhalenne and A. Revcolevschi // *J. of Crystal Growth*. — 1984. — **69**. — P. 616—618.

Исследование фазовых равновесий в системе ZrO₂—NiO при низком содержании NiO для создания керамических топливных ячеек

М. С. Глабай, Я. С. Тищенко, Е. Н. Бродниковский,
Н. Н. Бричевский, С. Н. Лакиза

В связи с противоречивыми данными литературы о взаимодействии в системе ZrO₂—NiO изучены фазовые соотношения в ней при низком содержании NiO. Рентгеновским методом подтверждено, что кубическая структура NiO не стабилизирует кубическую структуру ZrO₂. Растворимость NiO в ZrO₂ не превышает 1% (мол.). В системе имеет место эвтектическое взаимодействие компонентов.

Ключевые слова: фазовые равновесия, оксиды циркония, никеля, керамические топливные ячейки.

The study of phase equilibria in the system ZrO₂—NiO with low NiO content for creation ceramic fuel cells

M. S. Glabay, Ja. S. Tyshchenko, I. M. Brodnikovskiy, M. M. Brychevskiy,
S. M. Lakiza

Due to conflicting literature data on the interaction in the system ZrO₂—NiO phase relations in it were studied at a low content of NiO. The X-ray investigation confirmed that the cubic NiO structure does not stabilize the cubic structure of ZrO₂. The solubility of NiO in ZrO₂ is less than 1% (mol.). An eutectic interaction occur in the system studied.

Keywords: phase equilibria, zirconium oxide, nickel, ceramic fuel cell.