

УДК 666.3: 539.4.015

## СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В NiO-ВМІСНОМУ АНОДІ КЕРАМІЧНИХ ПАЛИВНИХ КОМІРОК ПІД ЧАС ЙОГО ВІДНОВЛЕННЯ ТА ОКИСНЕННЯ

В. Я. ПОДГУРСЬКА<sup>1</sup>, Б. Д. ВАСИЛИВ<sup>1</sup>, О. П. ОСТАШ<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 роль структурних перетворень у нікелевій фазі під час дії відновлювального та окиснювального високотемпературних (600°C) газових середовищ у формуванні рівнів міцності та електропровідності NiO-вмісних матеріалів для анодів-підкладок керамічних паливних комірок. Внаслідок циклічної відновлювально-окиснювальної обробки (redox-цикування) оксиду NiO, яка охоплює нагрівання до фіксованої температури (600°C) у вакуумі, відновлення у газовій суміші Ar–5 vol.% H<sub>2</sub> вже нагрітого матеріалу, дегазацію та окиснення в повітрі за цієї ж температури, сформовано структуру, що забезпечує поліпшені фізико-механічні характеристики композитів YSZ–Ni і ScCeSZ–Ni.

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

Основними напрямками вдосконалення існуючих моделей керамічних (твердооксидних) паливних комірок (КПК) є створення стійких до деградації в технологічному середовищі структур анода, катода й електроліту та оптимізація будови КПК як шаруватого макрокомполімера [1–3]. Одним із дієвих способів поліпшення механічної та електрохімічної тривкості NiO-вмісних анодів-підкладок КПК є циклічна відновлювально-окиснювальна обробка (redox-цикування) за певними оптимізованими режимами [4–8]. Однак механізми формування найпоширеніших NiO-вмісних анодних структур, зокрема композитів систем YSZ–NiO і 10Sc1CeSZ–NiO, під час такої обробки вивчено ще недостатньо. Щоб їх зрозуміти, доцільно зосередити увагу на особливостях структурних перетворень у нікелевій фазі під час дії відновлювального та окиснювального високотемпературних газових середовищ, досліджуючи виготовлені з оксиду нікелю модельні зразки, оскільки керамічний каркас композитів YSZ чи ScCeSZ (стабілізований ітрієм чи скандієм і церієм оксид цирконію) за цих умов не зазнає суттєвих структурних перетворень [9].

Мета дослідження – проаналізувати роль структурних перетворень у нікелевій фазі під час дії відновлювального та окиснювального високотемпературних (600°C) газових середовищ у формуванні рівнів міцності та електропровідності NiO-вмісних матеріалів для анодів-підкладок КПК.

**Матеріали і методика випробувань.** Вивчали зразки, спечені з чистого порошку NiO в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України [10]. Методика виготовлення дискових зразків NiO полягала у розмелі в барабанному млині виготовленого на Донецькому заводі хімічних реактивів порошку NiO упродовж 24 h, висушуванні його, пресуванні під тиском 20 МПа і спіканні

у повітрі за температури 1400°C упродовж 2 h. Поруватість спечених зразків, виміряна гідростатичним методом, становила 41...42%.

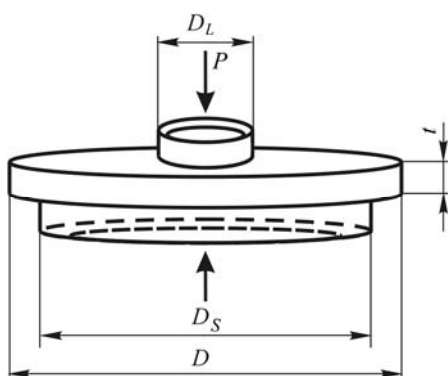


Рис. 1. Геометрія зразка і схема його навантаження “кільце–кільце” за біаксіального згину.

Fig. 1. The specimen geometry and “ring-on-ring” biaxial bend loading scheme.

Серії дискових зразків (рис. 1) розміром  $t \times D = 1,8 \dots 2,0 \times 27$  mm обробляли у герметичній камері за певними режимами (вакуум, повітря, водень, суміш аргон–водень; температура 20...600°C, тиск 0,15 МПа). Однократно відновлювали кераміку (варіанти № 2 і 3 у таблиці) у модельному (99,99 vol.% H<sub>2</sub>) та технологічному (Ar–5 vol.% H<sub>2</sub>) водневих середовищах шляхом нагрівання у вакуумі від 20 до 600°C, витримки у водневовмісному середовищі впродовж 4 h при 600°C і охолодження в аргоні до 20°C. Redox-обробку (варіанти № 4 і 5) здійснювали впродовж трьох і п'яти циклів у водневовмісному середовищі та повітрі за такою схемою: нагрівання у вакуумі від 20 до 600°C; відновлення у водневовмісному середовищі впродовж 1 h при 600°C; вакуумування; окиснення в повітрі впродовж 1 h при 600°C; охолодження в повітрі до 20°C. Нагрівали та охолоджували зі швидкістю 20°C/min. Після redox-циклування матеріал нагрівали у вакуумі до 600°C, відновлювали у водневовмісному середовищі впродовж 1 h при 600°C та охолоджували в аргоні до 20°C.

#### Вплив режимів обробки матеріалу на його фізико-механічні властивості

№ варіанта	Стан матеріалу	Середнє значення характеристик			
		$\sigma_f$ , МПа	$\sigma_f / \sigma_{f0}$	$E / E_0$	$\kappa$ , S/m
1	Вихідний	13,3	100	100	– *)
2	Відновлений у чистому водні (99,99 vol.% H <sub>2</sub> )	18,8	141	53	$2,7 \cdot 10^6$
3	Відновлений у суміші Ar–5 vol.% H <sub>2</sub>	15,9	120	90	$3,3 \cdot 10^5$
4	Відновлений після трьох redox-циклів у суміші Ar–5 vol.% H <sub>2</sub>	21,4	161	104	$2,1 \cdot 10^5$
5	Відновлений після п'яти redox-циклів у суміші Ar–5 vol.% H <sub>2</sub>	25,7	193	108	$1,9 \cdot 10^5$

\*) Електропровідність відсутня.

Механічні властивості матеріалу досліджували у повітрі при 20°C за біаксіального згину дискових зразків за схемою “кільце–кільце” (рис. 1). Руйнівні напруження визначали за діаграмами “навантаження–прогин” при  $P = P_{\max}$  [11] для матеріалу у вихідному стані ( $\sigma_{f0}$ ) та після обробки ( $\sigma_f$ ), використовуючи формулу [12, 13]

$$\sigma_f = \frac{3P_{\max}}{2\pi \cdot t^2} \left[ (1 - \nu) \cdot \frac{D_S^2 - D_L^2}{2 \cdot D^2} + (1 + \nu) \cdot \ln \frac{D_S}{D_L} \right],$$

де  $P_{\max}$  – навантаження, N;  $t$  – товщина зразка, mm;  $D$  – його діаметр, mm;  $D_S$  та

$D_L$  – діаметри підтримувального та навантажувального кілець, mm;  $\nu$  – коефіцієнт Пуассона.

Відносну жорсткість  $E/E_0$ , де  $E$  – модуль Юнга, визначали за відношенням тангенсів кутів нахилу лінійних ділянок відповідних діаграм “напруження–прогин” для матеріалу після обробки та у вихідному стані (рис. 2).

Питому електропровідність  $\kappa = 1/\rho$ , де  $\rho$  – питомий електроопір, встановлювали у повітрі при 20°C за чотириточковою схемою, яка полягала у вимірюванні за заданої сили постійного струму падіння потенціалу між заданими точками зразка у двох взаємно перпендикулярних напрямках [14]. Для мікроструктурного та кількісного електронно-спектрального аналізу розподілу елементів застосовували сканівний електронний мікроскоп Carl Zeiss EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350.

**Результати та їх обговорення.** Відновлюючи у водні впродовж 4 h вже нагрітий до 600°C у вакуумі оксид NiO, а далі охолоджуючи його в аргоні (варіант № 2 у таблиці), уникнули впливу водневовмісного середовища у температурному діапазоні 20...600°C. Вихідний матеріал відновився до металевого нікелю (рис. 3a). Губчаста структура гексагональних часток (рис. 3d) зі згладженими порівняно з вихідним матеріалом ребрами (рис. 3g) свідчить про інтенсивний перебіг процесу відновлення за вибраних умов, що проявляється у виникненні численних мікропор на частках і зменшенні розмірів самих часток та, відповідно, поверхні їх контакту. При цьому зросла міжчасточкова поруватість, яка, однак, не призводить до втрати цілісності матеріалу. Його міцність, судячи з міжзеренного механізму руйнування (рис. 3d), залежить від якості міжчасточкових контактів. Вона зростає до 141% за одночасного зниження жорсткості до 53% від рівня вихідного стану (точка A на рис. 4). Питома електропровідність відновленого матеріалу  $\kappa = 2,7 \cdot 10^6$  S/m у 5 разів нижча, ніж чистого нікелю [15]. Така різниця зумовлена структурною гетерогенністю, зокрема, поруватістю і якістю міжчасточкових контактів. Як для матеріалу анода КПК це значення досить високе, оскільки його електропровідність, наприклад YSZ–Ni, становить  $(1...9) \cdot 10^5$  S/m [6, 15].

Після аналогічної обробки в технологічній газовій суміші Ar–5 vol.% H<sub>2</sub> (варіант № 3 у таблиці) вихідний матеріал відновився лише частково: спостерігаємо тонкі облямівки металевого нікелю навколо невідновлених часток NiO (рис. 3b). Структура нікелевої фази (рис. 3e) має чіткі незгладжені ребра гексагональних часток, як і у вихідному матеріалі (рис. 3g), однак вони закінчуються видовженими гребенями пластичного руйнування облямівки відновленого нікелю. На відміну від обробки у чистому водні, тут не зафіксовано суттєвих об’ємних змін, а поодинокі мікропори трапляються не по тілу часток оксиду, а тільки в місцях їх контакту. Відносна зміна міцності (120%) і жорсткості (90%) в сукупності з міжзеренним механізмом руйнування з елементами пластичного витягування нікелевих облямівки добре вписуються у тенденцію зміни механічних властивостей за однократного відновлення (рис. 4, ділянка 1). Питома електропровідність відновленого за цим режимом матеріалу ( $\kappa = 3,3 \cdot 10^5$  S/m) сумірна з її значенням для

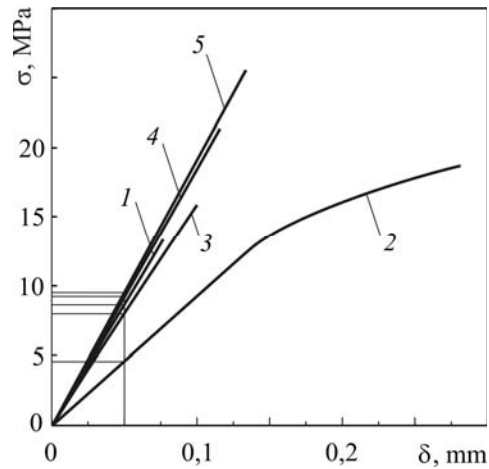


Рис. 2. Діаграми руйнування матеріалу за варіантами № 1–5 згідно з таблицею.

Fig. 2. The stress-flexure diagrams for the material of variants № 1–5 (see Table).

композита YSZ–Ni (див. вище), де вона також обумовлена наскрізно проникальною мережею з'єднаних між собою облямівок відновленого нікелю.

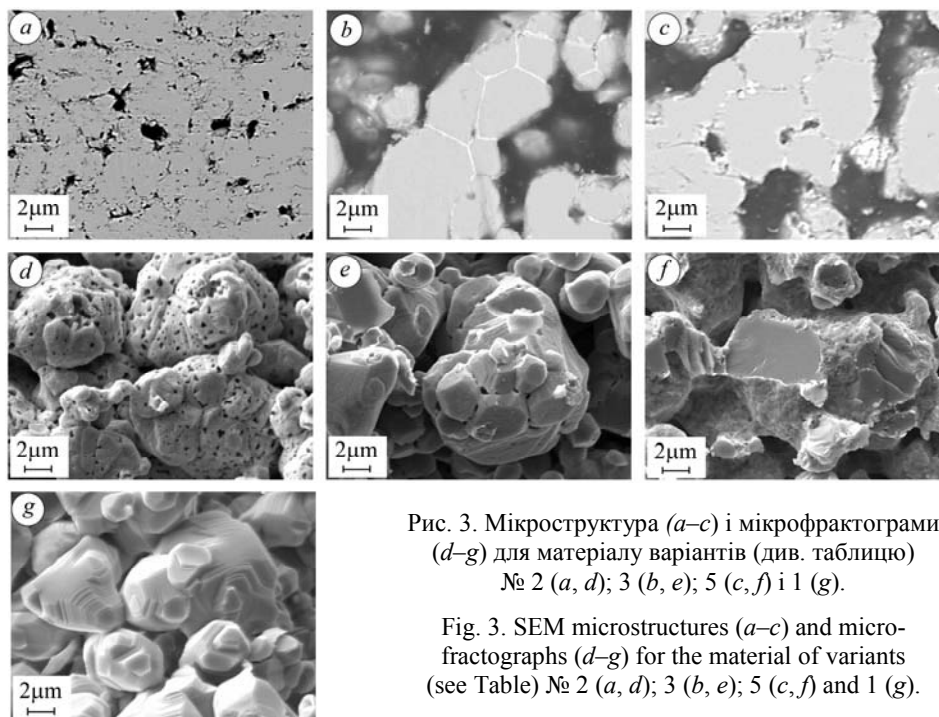


Рис. 3. Мікструктура (a–c) і мікрофрактограми (d–g) для матеріалу варіантів (див. таблицю) № 2 (a, d); 3 (b, e); 5 (c, f) і 1 (g).

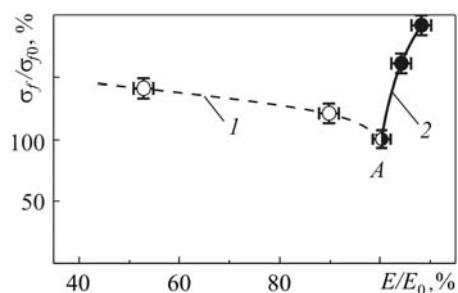
Fig. 3. SEM microstructures (a–c) and microfractographs (d–g) for the material of variants (see Table) № 2 (a, d); 3 (b, e); 5 (c, f) and 1 (g).

Розвинута технологія високотемпературної циклічної відновлювально-окиснювальної обробки (редок-цикування) NiO-вмісних анодних матеріалів забезпечує їх оптимальні фізико-механічні властивості, зокрема матеріалів систем ScCeSZ–NiO та YSZ–NiO для анодів-підкладок КПК [6, 8]. Режим цієї обробки передбачає по чергу формування в структурі на поверхнях часток NiO спочатку шару металевого нікелю певної товщини внаслідок відновлення у водневовмісному середовищі, а далі окиснення цього шару в повітрі з утворенням оксиду нікелю дисперснішої структури. Тобто редок-цикування призводить до подрібнення часток нікелевої фази й підвищення електропровідності композитів [9, 16–19]. В оксиді NiO процеси відновлення та окиснення нікелю, інтенсифіковані проміжним вакуумуванням (дегазацією), відбуваються швидше, ніж у композиті YSZ–NiO [4, 11, 15]. Тому оптимальна тривалість кожного з етапів відновлення й окиснення 1 h, тоді як для композита YSZ–NiO – 4 h [4]. Структура оксиду NiO після редок-цикування (варіант № 5 у таблиці) подібна до отриманої за варіантом № 3, оскільки в переважній більшості часток (окрім дрібніших за 2...2,5 μm, що відновлені повністю) залишилася невідновленою серцевина під тонкою облямівкою відновленого нікелю (рис. 3c). Крім цього, трапляються поодинокі дрібні часточки металевого нікелю (0,2...0,5 μm) та пори (0,1...0,8 μm). Контури гексагональних часток оксиду нечіткі, зі згладженими ребрами та спотвореною коагульованими часточками відновленого нікелю мікропухирчастою поверхнею граней (рис. 3f). Механізм руйнування відмінний від попередніх, властивих для матеріалу за варіантами № 2 і 3. Хоча в зламі трапляються поодинокі місця міжзеренного руйнування з видовженими гребенями нікелю на ребрах часток, переважає череззеренний відкол із пластичними гребенями нікелю вздовж краю фасеток, здебільшого у площині, перпендикулярній до напрямку дії максимальних напружень розтягу. Це свідчить, що міцність зчеплення часток оксиду зросла до вищого рівня, ніж за міжзеренного відкольного руйнування (рис. 3g). Це підтверджу-

ють характеристики відносних міцності (193%) і жорсткості (108%), що свідчить про спричинену редокс-цикуванням структурну перебудову меж контакту часток матеріалу. Вона полягає у злитті кількох часток в одну із утворенням у місцях колишніх меж мережі мікропор та коагульованих мікрочасточок відновленого нікелю. Такого ефекту досягнуто проміжним вакуумуванням між півциклами відновлення й окиснення. Ріст поруватості обмежено завдяки скороченню тривалості одиничного циклу обробки. При цьому, з одного боку, через мережу мікропор мала б значно поліпшитися йонна провідність. Але з іншого, внаслідок коагуляції нікелю контакт між облямівками частково втрачається й падає електронна провідність. Все ж рівень питомої електропровідності  $\kappa = 1,9 \cdot 10^5 \text{ S/m}$  задовільний і добре узгоджується зі значеннями, отриманими у працях [15, 20]. Вона потенційно може зростати за стаціонарних умов експлуатації анода у технологічному водневовмісному середовищі через додаткове його відновлення. Тенденція зміни механічних властивостей під час редокс-цикування (рис. 4, ділянка 2) принципово інша, ніж за однократного відновлення (ділянка 1), що вказує на перспективу цієї технології для забезпечення необхідних фізико-механічних властивостей матеріалів систем ScCeSZ–NiO та YSZ–NiO для анодів-підкладок КПК.

Рис. 4. Залежності відносної міцності від відносної жорсткості для досліджених варіантів матеріалу:  
1 – однократне відновлення;  
2 – редокс-обробка; А – вихідний стан.

Fig. 4. Relative strength vs relative stiffness dependences for the investigated variants of the material 1 – single reduction;  
2 – redox treatment; A – as-received material.



## ВИСНОВКИ

Циклічна відновлювально-окиснювальна обробка (редокс-цикування) оксиду NiO за певних її режимів, коли стадії відновлення у газовій суміші Ar–5 vol.% H<sub>2</sub> і окиснення в повітрі тривають кожна 1 h, обумовлює принципово іншу структуру та вищі міцність і жорсткість матеріалу, ніж за однократного відновлення впродовж 4 h, за задовільного рівня питомої електропровідності, що вказує на перспективу цієї технології для забезпечення необхідних фізико-механічних властивостей матеріалів систем ScCeSZ–NiO та YSZ–NiO для анодів-підкладок КПК.

**РЕЗЮМЕ.** Проанализирована роль структурных преобразований в никелевой фазе при воздействии восстановительной и окислительной высокотемпературных (600°C) газовых сред в формировании уровней прочности и электропроводности NiO-содержащих материалов для анодов-подложек керамических топливных ячеек. Вследствие циклической восстановительно-окислительной обработки (редокс-циклирования) оксида NiO, включающей нагрев до фиксированной температуры (600°C) в вакууме, восстановление в газовой смеси Ar–5 vol.% H<sub>2</sub> уже нагретого материала, дегазацию и окисление в воздухе при этой же температуре, сформирована структура, повышающая прочность и электропроводность композитов YSZ–Ni и ScCeSZ–Ni.

**SUMMARY.** The role of structural transformations of nickel phase during action of reducing and oxidizing high temperature (600°C) gas environments in formation of the levels of strength and electrical conductivity of NiO-containing anode substrates for solid oxide fuel cells was analyzed. Using the cyclic redox treatment of NiO oxide that comprises the stages of heating in vacuum to the fixed temperature (600°C), reduction of already heated material in Ar–5 vol.% H<sub>2</sub> gas mixture, degassing and oxidation in air at the same temperature, the structure providing the improved strength and electrical conductivity of YSZ–Ni and ScCeSZ–Ni composites was formed.

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. Ettl, H. Timmermann, J. Malzben-der 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. *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.
5. *Оптимізація* властивостей композита 10Sc1CeSZ–NiO відновлювально-окиснювальною обробкою / О. П. Осташ, Б. Д. Васи́лів, 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 / O. 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. Васи́лів, В. Я. Подгурська, О. П. Осташ та ін. // *Там же*. – 2013. – **49**, № 2. – С. 5–13.
7. *US Patent.* Preconditioning treatment to enhance redox tolerance of solid oxide fuel cells / A. Wood, D. Waldbillig. – № 8029946, October 04, 2011.
8. *Патент* України №78992. Спосіб обробки NiO-вмісних анодів твердооксидної паливної комірки / Б. Д. Васи́лів, О. П. Осташ, В. Я. Подгурська, О. Д. Васильєв. – Опубл. 10.04.13; Бюл. № 7.
9. *Podhurska V. and Vasylyv B.* Influence of NiO reduction on microstructure and properties of porous Ni–ZrO<sub>2</sub> substrates // *Proc. of the Int. Conf. on Oxide Materials for Electronic Engng (OMEE-2012)*. – Lviv (Ukraine), September 3–7, 2012. – P. 293–294.
10. *Механічна* поведінка Ni–ZrO<sub>2</sub> анодів керамічних паливних комірок / Є. Бродніковський, Б. Васи́лів, О. Осташ, О. Васильєв // *Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій* / Під заг. ред. В. В. Панасюка. – Львів: ФМІ НАН України, 2009. – С. 515–520.
11. *Васи́лів Б. Д.* Методика дослідження механічних і фізичних властивостей кераміки в умовах біаксиального згину дискового зразка за схемою кільце–кільце // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2009. – **45**, № 4. – С. 89–92.  
(*Vasylyv B. D.* A procedure for the investigation of mechanical and physical properties of ceramics under the conditions of biaxial bending of a disk specimen according to the ring–ring scheme // *Materials Science*. – 2009. – **45**, № 4. – P. 571–575.)
12. *Radovic M. and Lara-Curzio E.* Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen // *Acta Mater.* – 2004. – **52**. – P. 5747–5756.
13. *Effects* of powder sizes and reduction parameters on the strength of Ni–YSZ anodes / Y. Wang, M. E. Walter, K. Sabolsky et al. // *Solid State Ionics*. – 2006. – **177**. – P. 1517–1527.
14. *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.
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.
16. *Ettl M., Blaß G., and Menzler N. H.* Characterisation of Ni–YSZ-cermets with respect to redox stability // *Fuel Cells*. – 2007. – № 5. – P. 349–355.
17. *Understanding* of redox behavior of Ni–YSZ cermets / Y. Zhang, B. Liu, B. Tu et al. // *Solid State Ionics*. – 2009. – **180**. – P. 1580–1586.
18. *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.
19. *Васи́лів Б. Д.* Підвищення електропровідності матеріалу анода паливної комірки циклічною відновлювально-окиснювальною термічною обробкою // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2010. – **46**, № 2. – С. 117–120.  
(*Vasylyv B. D.* Improvement of the electric conductivity of the material of anode in a fuel cell by the cyclic redox thermal treatment // *Materials Science*. – 2010. – **46**, № 2. – P. 260–264.)
20. *Microstructural* effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode / J. H. Yu, G. W. Park, S. Lee, and S. K. Woo // *J. Power Sources*. – 2007. – **163**. – P. 926–932.

Одержано 14.08.2013