

УДК 666.3: 539.4.015

## ВПЛИВ ВІДНОВЛЮВАЛЬНОГО І ОКИСНЮВАЛЬНОГО СЕРЕДОВИЩ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІК $\text{ScCeSZ-NiO}$ ТА $\text{YSZ-NiO}$

Б. Д. ВАСИЛИВ<sup>1</sup>, В. Я. ПОДГУРСЬКА<sup>1</sup>, О. П. ОСТАШ<sup>1</sup>,  
О. Д. ВАСИЛЬСВ<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

Досягнуто позитивного впливу циклічної відновлювально-окиснювальної обробки (redox-цикування) за 600°C на міцність та електропровідність анодів-підкладок для керамічних паливних комірок. Після такої обробки керамічних анодів систем  $10\text{Sc}1\text{CeSZ-50NiO}$  і  $8\text{YSZ-50NiO}$ , яка охоплює етапи нагрівання до фіксованої температури у вакуумі чи інертному газі, відновлення у водневовмісному газовому середовищі вже нагрітого матеріалу, дегазації та окиснення в повітрі за цієї ж температури, сформовано структури, що забезпечують поліпшені фізико-механічні властивості цих виробів (міцність і електропровідність).

**Ключові слова:** керамічна паливна комірка, анод-підкладка,  $\text{ZrO}_2\text{-NiO}$  кераміка, відновлювально-окиснювальна обробка, електропровідність, міцність.

Паливні комірки – це електрохімічні прилади, які перетворюють хімічну енергію палива в електричну та тепло без проміжного етапу згорання. Вони мають значно більший коефіцієнт ефективності, ніж традиційні енергоперетворювальні системи, і суттєво нижчий рівень емісії порівняно з двигунами внутрішнього згорання, а отже, є ідеальним джерелом енергії для транспорту, стаціонарних та мобільних енергетичних станцій.

Керамічні (твердоокисні) паливні комірки (КПК) завдяки універсальності (споживають усі відомі види палива і слабо реагують на його чистоту) вже зараз демонструють високі економічні показники. Ключовими проблемами, що потребують розв'язання, надалі залишаються деградація властивостей окремих елементів КПК і оптимізація їх будови як шаруватих макрокомполімерів [1, 2].

Щоб поліпшити ефективність КПК, необхідно знизити температуру їхньої експлуатації до 550...600°C та підвищити електрохімічні (питому електропровідність) і механічні (міцність і витривалість) характеристики матеріалів [3–5]. Стабілізована ітрієм або скандієм цирконієва кераміка систем  $\text{YSZ-NiO}$  і  $10\text{Sc}1\text{CeSZ-NiO}$ , з якої виготовляють аноди-підкладки КПК [6, 7], суттєво змінює фізико-механічні властивості під час формування кінцевої структури у високотемпературному водневовмісному технологічному середовищі. При цьому внаслідок відновлення оксиду нікелю до металевого стану геометричні розміри анодної підкладки зменшуються на 1% і зростає її поруватість, що призводить до накопичення значних механічних напружень у шаруватій КПК.

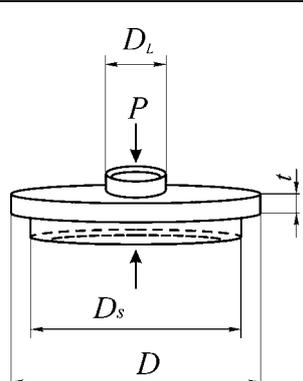
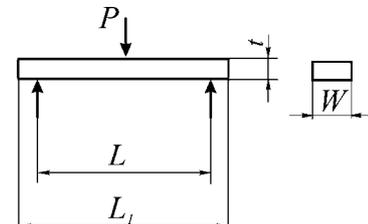
Під час роботи КПК трапляються випадки, коли в паливні протоки потрапляє повітря й матеріал анода знову окиснюється, тобто відбувається т. зв. redox. На сьогодні вплив високотемпературного окиснення й подальшого відновлення, що циклічно повторюються, на структуру й фізико-механічні властивості матеріа-

лів анода КПК вивчено недостатньо, а існуючі дані вказують, що таке redox-циклування є негативним і небажаним [1, 2]. Однак результати досліджень композита 10Sc1CeSZ–NiO свідчать, що внаслідок redox-циклування за оптимізованими режимами механічні властивості відновленого кермету, навпаки, поліпшуються за одночасного суттєвого підвищення електропровідності [8, 9]. Відомо, що для керамік 10Sc1CeSZ–NiO та YSZ–NiO вплив цього процесу на фізико-механічні характеристики залежить від температури обробки [10]. Зокрема, при 600°C він зумовлює слабші зміни структурно-фазового стану, ніж при 800°C [11, 12]. Також встановлено [13], що з підвищенням температури redox-циклування від 600 до 750°C після п'яти циклів міцність матеріалу зменшується на 10%.

Мета дослідження – порівняльно проаналізувати вплив відновлювально-окиснювальної обробки (redox-циклування) при 600°C на структуру, міцність, електропровідність та мікрофрактографічні особливості руйнування керамік систем ScCeSZ–NiO і YSZ–NiO як матеріалів анодів-підкладок КПК.

**Матеріали і методика випробувань.** Вивчали кераміку двох типів: 10Sc1CeSZ–50NiO (оксид цирконію, стабілізований 10 mol.% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і 1 mol.% CeO<sub>2</sub>, з додатком 50 wt.% NiO), яка вироблена в Інституті проблем матеріалознавства НАН України [3], та 8YSZ–50NiO (оксид цирконію, стабілізований 8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, з додатком 50 wt.% NiO), яка виготовлена в Forschungszentrum Jülich – Дослідному Центрі Юліх у Німеччині.

**Таблиця 1. Геометрія зразків та відповідні формули для визначення руйнівних напружень**

Схема навантаження	
	
$\sigma_f = \frac{3P}{2\pi \cdot t^2} \cdot \left[ (1-\nu) \cdot \frac{D_S^2 - D_L^2}{2 \cdot D^2} + (1+\nu) \cdot \ln \frac{D_S}{D_L} \right]$	$\sigma_f = \frac{1,5 \cdot P \cdot L}{W \cdot t^2}$

Диски з кераміки ScCeSZ–NiO (табл. 1, схема I) розміром  $t \times D = 1 \dots 1,5 \times 25$  mm і призматичні зразки з кераміки YSZ–NiO (схема II) розміром  $t \times W \times L_1 = 1 \dots 1,5 \times 5 \times 25$  mm обробляли за певними режимами у високотемпературному середовищі (вакуум, повітря, водень, суміш аргон–водень; температура 20...600°C, тиск 1...2 atm). Однократно відновлювали кераміку (варіанти R1–R7, табл. 2) у модельному (99,99 vol.% H<sub>2</sub>) та технологічному (Ar–5 vol.% H<sub>2</sub>) водневих середовищах. Redox-обробку (варіанти RO1–RO5, табл. 3) здійснювали впродовж трьох або п'яти циклів у водневовмісному середовищі (чистому водні або суміші Ar–H<sub>2</sub>) та повітрі за такою схемою [8, 14, 15]: нагрівання у вакуумі від 20 до 600°C; відновлення у водневовмісному середовищі упродовж 4 h при 600°C; вакуумування;

окиснення в повітрі упродовж 4 h при 600°C; охолодження в повітрі до 20°C. Після redox-циклування матеріал відновлювали у водневовмісному середовищі та охолоджували в аргоні (табл. 3). Швидкість нагріву та охолодження 20°C/min, оскільки її зміна в діапазоні 3...20°C/min незначно впливає на властивості таких матеріалів [8, 14].

**Таблиця 2. Вплив режимів обробки кераміки на її міцність і питому електропровідність після однократного відновлення**

№ варіанта	Матеріал	Режими обробки			$\sigma_f / \sigma_{f0}$ , %	$\sigma$ , S/m ( $R$ , $\Omega$ )
		нагрівання до 600°C у середовищі	відновлення 4 h при 600°C у середовищі	охолодження в середовищі		
R1	ScCeSZ–NiO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	8	*)
R2		Вакуум	Ar–H <sub>2</sub>	Ar–H <sub>2</sub>	58	(4,5·10 <sup>10</sup> )
R3		Вакуум	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	36	(2·10 <sup>5</sup> )
R4	YSZ–NiO	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	9	*)
R5		Вакуум	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	48	7·10 <sup>5</sup>
R6		Ar–H <sub>2</sub>	Ar–H <sub>2</sub>	Ar–H <sub>2</sub>	70	3·10 <sup>5</sup>
R7		Вакуум	Ar–H <sub>2</sub>	Ar–H <sub>2</sub>	81	2,7·10 <sup>5</sup>

\*) Електропровідність відсутня через міжзеренну декогезію.

Фізико-механічні властивості матеріалу досліджували у повітрі при 20°C. Руйнівні напруження визначали за діаграмами “навантаження–переміщення”, використовуючи відповідні формули (див. табл. 1), при  $P = P_{\max}$  [16, 17] для керамік у вихідному стані ( $\sigma_{f0}$ ) й після обробки ( $\sigma_f$ ). Питому електропровідність матеріалу  $\sigma = 1/\rho$ , де  $\rho$  – питомий електроопір, встановлювали у повітрі при 20°C за чотириточковою схемою [18]. В окремих випадках омметром вимірювали електричний опір  $R$  між боковими поверхнями зразків. 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. Кераміка 10Sc1CeSZ–50NiO.** Важливими для відновлення оксиду нікелю у водневовмісному середовищі є стадії нагрівання до визначеної температури та охолодження до кімнатної після ізотермічної витримки, коли в структурі відбуваються пов’язані з фазовими перетвореннями деструктивні зміни [16], що зумовлюють міжфазну декогезію. Як наслідок матеріал анода після нагрівання, ізотермічної витримки й охолодження у високочистому водні має виразно низьку міцність ( $\sigma_f$ ) порівняно з вихідною керамікою ( $\sigma_{f0}$ ), а електропровідність відсутня (див. табл. 2, варіант R1). Після нагрівання у вакуумі за ізотермічної витримки при 600°C у суміші газів Ar–H<sub>2</sub> оксид нікелю в структурі кераміки відновлюється лише частково: металевий Ni – тільки по краях часток NiO [8]. В результаті маємо практично незв’язані між собою часточки металевого Ni розміром 0,5...1,5  $\mu\text{m}$ , що є причиною високого електроопору матеріалу (варіант R2). При цьому після такого відновлення міцність кермету ( $\sigma_f$ ) проти вихідної кераміки ( $\sigma_{f0}$ ) знижується значно менше. Після нагрівання у вакуумі і відновлення у водні (варіант R3) в матеріалі утворюються рівномірно розподілені, але не завжди зв’язані між собою часточки металевого Ni розміром 2...4,5  $\mu\text{m}$ . Особливо це видно за пониженого вмісту NiO (40...50%), що прояв-

ляється у досить високому електроопорі матеріалу і нижчій міцності (варіант R3). Таким чином, за вмісту 50% NiO не отримали задовільну електропровідність цієї кераміки за однократного відновлення навіть у чистому водні.

**Таблиця 3. Вплив режимів обробки кераміки на її міцність і питому електропровідність після redox-циклування**

№ варіанта	Матеріал	Стадії redox-циклу та його режими					Кількість циклів	$\sigma_f / \sigma_{f0}$ , % <sup>*)</sup>	$\sigma^*$ , S/m
		I	II	III	IV	V			
RO1	ScCeSZ–NiO	Вакуум	відновлення 4 h при 600°C у середовищі H <sub>2</sub>	дегазація 0,5 h, вакуум	окиснення при 600°C 4 h, повітря	охолодження до 20°C Повітря	5	112	3,5·10 <sup>5</sup>
RO2	YSZ–NiO		H <sub>2</sub>				3	74	9·10 <sup>5</sup>
RO3			H <sub>2</sub>				5	63	7,5·10 <sup>5</sup>
RO4			Ar–H <sub>2</sub>				3	84	6·10 <sup>5</sup>
RO5			Ar–H <sub>2</sub>				5	96	7·10 <sup>5</sup>

<sup>\*)</sup> Характеристики міцності й електропровідності визначали після redox-циклування і наступного відновлення (за стадіями I і II) з охолодженням в аргоні.

Внаслідок redox-циклування при 600°C уже після третього циклу обробки кераміки одержали якісно новий матеріал із задовільною електропровідністю (табл. 3, варіант RO1), який в окисненому стані не змінює своїх властивостей у діапазоні 20...600°C [8, 19]. Після п'ятого циклу мікроструктура значно подрібнюється, порівняно з однократно відновленим матеріалом (середній розмір структурних елементів біля 2 μm проти 4,5 μm). Таке безперервне зменшення розмірів первинних кристалів NiO й суттєве подрібнення часточок Ni під час відновлювально-окиснювального циклування спостерігали інші дослідники в кераміці YSZ–NiO [20, 21]. Така обробка забезпечує рівномірніший розподіл часток Ni в мікрооб'ємах матеріалу, що дає можливість отримати суцільнопровідний матеріал. Зокрема, відображені спектрометром EDS (energy dispersive spectrometer) картини розташування в такій структурі нікелю підтверджують, що на противагу однократно відновленій у водні кераміці тут формується зв'язана мережа відновленого нікелю [8]. Таким чином, обробленням за запропонованим режимом [8] (коли початковий нагрів виконували у вакуумі, між стадіями відновлення й окиснювання вакуумували камеру, а кінцеве охолодження – в аргоні) вдається підвищити до задовільного рівня електропровідність кермету, відновленого з кераміки 10Sc1CeSZ–NiO із пониженим вмістом оксиду нікелю (до 50%). Мікрофрактографічний аналіз зламів зразків цього кермету, випробуваних на міцність під згином, виявив [8] значний відсоток (понад 50%) мікрообластей пластичного руйнування нікелевої фази губчастої структури, що рівномірно розподілена в остові цирконієвої фази. Такий в'язкий характер її руйнування у поєднанні зі череззеренним відколом перетинок керамічного остова забезпечує міцність кермету навіть дещо вищу, ніж кераміки у вихідному стані (табл. 3).

**Однократне відновлення кераміки 8YSZ–50NiO. Варіант R4.** Порівняно з міцністю матеріалу у вихідному стані (невідновленого) після обробки за цим режимом отримано у 10 разів нижчу міцність (див. табл. 2). Подібні результати подані у праці [16], коли міцність через міжфазну декогезію катастрофічно зменшувалася проти вихідного стану. Зміна швидкості нагрівання від 3 до 20°C/min не

привела до суттєвого розкиду результатів експерименту. Відомо, що NiO може відновлюватися у водневовмісному газовому середовищі до металевого Ni вже від 280°C [21]. У той же час металевий Ni утворює в такому середовищі гідриди, починаючи від температури 300...350°C, які в діапазоні 450...480°C розпадаються [22]. Це суттєво змінює структуру анодного матеріалу, спричиняючи після розпаду гідридів втрату когезивного зв'язку між частками металевого Ni та керамічним каркасом, а також між самими частками (рис. 1а). Це проявляється у виразно низькому рівні міцності внаслідок руйнування вздовж меж між частками Ni та керамічним каркасом: спостерігаємо сітку вторинних тріщин, яка розділяє мікрообласті відкольного руйнування керамічних часток і в'язкого металевого нікелю (рис. 1d), подібно до кераміки 10Sc1CeSZ-50NiO, однократно відновленої у водні [8]. Електропровідність відсутня через міжзеренну декогезію (табл. 2).

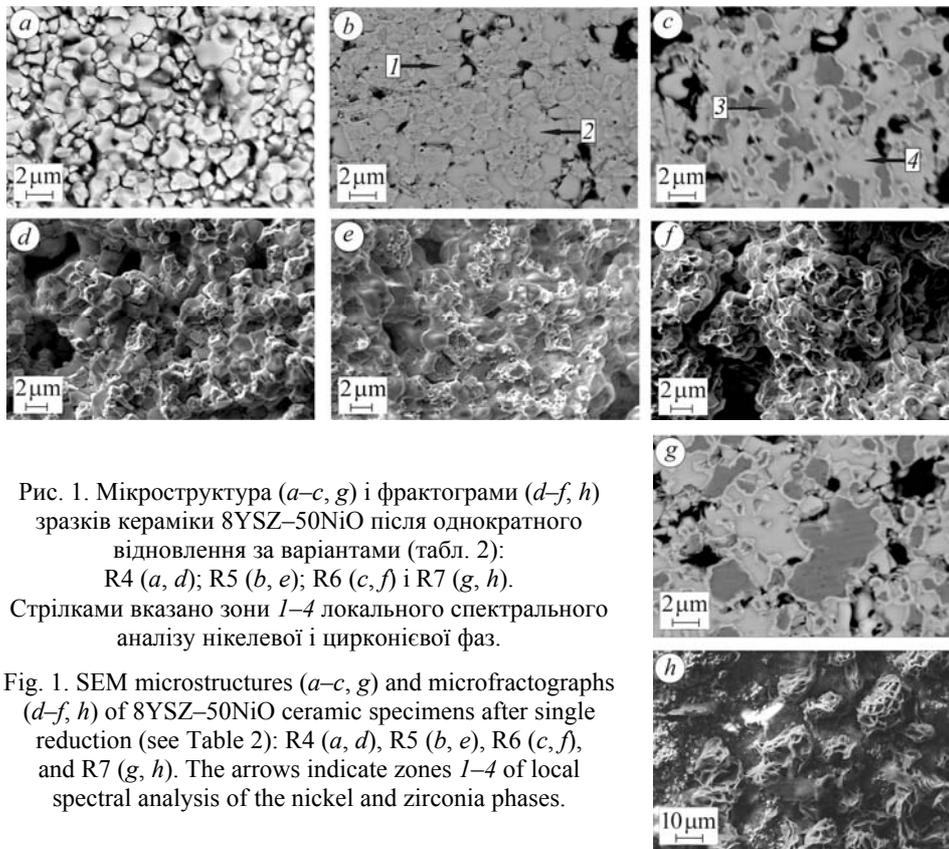


Рис. 1. Мікроструктура (а-с, г) і фрактограми (d-f, h) зразків кераміки 8YSZ-50NiO після однократного відновлення за варіантами (табл. 2): R4 (а, d); R5 (b, e); R6 (c, f) і R7 (g, h).

Стрілками вказано зони 1-4 локального спектрального аналізу нікелевої і цирконієвої фаз.

Fig. 1. SEM microstructures (a-c, g) and microfractographs (d-f, h) of 8YSZ-50NiO ceramic specimens after single reduction (see Table 2): R4 (a, d), R5 (b, e), R6 (c, f), and R7 (g, h). The arrows indicate zones 1-4 of local spectral analysis of the nickel and zirconia phases.

*Варіант R5.* За цим режимом, на відміну від попереднього, зразки, нагріті у вакуумі до 600°C, витримували 4 h й охолоджували у водні (табл. 2). В результаті міцність кермету була нижча, ніж кераміки у вихідному стані, лише у два рази. Це зумовлено, очевидно, тим, що нагріта у вакуумі кераміка відновлюється при 600°C, коли (як вказано вище) відсутня небезпека формування гідридів нікелю. За цих умов у керамічному каркасі утворюється наскрізно проникальна мережа з'єднаних між собою часток відновленого нікелю (рис. 1b), про що свідчить локальний спектральний аналіз (рис. 2, зони 1 і 2). Порівняно високу міцність забезпечують керамічний каркас та нікелева мережа, яка викликає підвищену пластичність матеріалу. У зламах зафіксовано мішаний механізм руйнування: поруч із ділянками крихкого відколу керамічної матриці розташовані ділянки в'язкого руйнування нікелевих часток (рис. 1e), але при цьому відсутня сітка вторинних тріщин, як після оброблення за варіантом R4 (рис. 1d). Суцільна мережа когезив-

но з'єднаних часток відновленого нікелю забезпечує електропровідність матеріалу  $7 \cdot 10^5$  S/m, що добре узгоджується зі значеннями, отриманими у праці [23].

*Варіант R6.* Цей режим вибрано, щоб дослідити відмінності впливу водневомісної суміші (Ar–H<sub>2</sub>) і високочистого водню (табл. 2, варіант R4). Оброблений так матеріал має міцність лише на 30% нижчу, ніж у вихідному стані. Його структура (рис. 1с) якісно відрізняється від отриманої після відновлення у водні. Тут присутні невідновлені частки NiO (рис. 2, зона 3), тонко облямовані відновленим нікелем (рис. 1с). Зміна технологічного середовища не вплинула на структуру цирконієвої фази (рис. 2, зони 2 і 4). Отже, за таких умов частинки оксиду нікелю не відновлюються повністю, а лише на певну глибину від їх поверхні. Тільки окремі з них (невеликі за розміром) відновлюються на всю глибину [16]. Проте під час утворення тонкого шару відновленого нікелю не відбувається суттєвих об'ємних змін нікелевої фази, що позитивно впливає на опір руйнуванню цього матеріалу. Очевидно, пластичні прошарки відновленого нікелю сприяють релаксації локальних напружень, що зумовлює, незважаючи на окремі вторинні тріщини, достатньо енергоємкий механізм руйнування (рис. 1f) за відсутності вираженого (як на рис. 1e) крихкого руйнування керамічної фази. В результаті отримали порівняно високу міцність матеріалу (табл. 2).

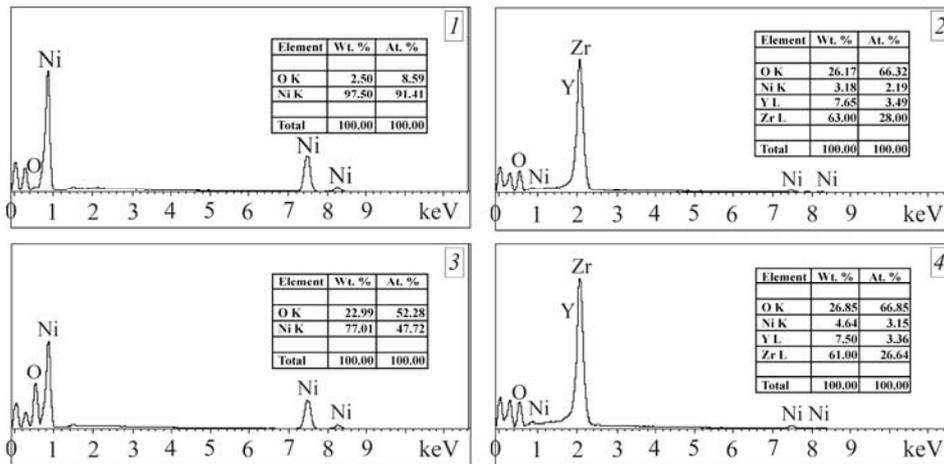


Рис. 2. Локальний спектральний аналіз нікелевої і цирконієвої фаз: зони 1–4 див. на рис. 1b, с.

Fig. 2. Local spectral analysis of the nickel and zirconia phases: see zones 1–4 in Fig. 1b, c.

Достатньо високу електропровідність матеріалу ( $\sigma = 3 \cdot 10^5$  S/m) забезпечують з'єднані в мережу облямівки металевого нікелю на поверхнях невідновлених часток NiO (рис. 1с).

*Варіант R7.* За цим режимом кераміку відновлювали в суміші Ar–H<sub>2</sub> після нагріву до 600°C у вакуумі (табл. 2). Структура (рис. 1g) і електропровідність обробленого матеріалу такі самі, як для варіанту R6 (табл. 2). Його міцність всього на 19% нижча, ніж у вихідному стані, що узгоджується з результатами праці [16]. Тобто нагрівання у вакуумі унеможливило утворення гідридів нікелю, а висока когезія між нікелевою і керамічною фазами, зумовлена тонким шаром відновленого нікелю, забезпечила енергоємкий механізм руйнування (рис. 1h).

Літературні дані свідчать [17], що механізм руйнування кермету з характерною ямковою структурою пластично деформованого губчастого нікелю (рис. 1h) є ознакою вищої його в'язкості руйнування проти невідновленого матеріалу, незважаючи на підвищену внаслідок відновлення пористість.

**Redox-циклування кераміки 8YSZ–50NiO. Варіанти RO2 і RO3.** За цими режимами здійснювали redox-циклування кераміки (три і п'ять циклів відповідно) у високочистому водні. Враховуючи результати однократного відновлення, перед redox-циклуванням кераміку нагрівали до 600°C у вакуумі (табл. 3). В обох випадках структури подібні. Як і для кераміки 10Sc1CeSZ–50NiO, після redox-циклування отримуємо подрібнену структуру металокераміки YSZ–Ni (рис. 3a), порівняно з однократно відновленою (рис. 1b). Це стосується насамперед нікелевої фази. Такій структурі властиві підвищені електропровідність та міцність (табл. 2 і 3), що узгоджується з даними праці [24]. Досить висока відносна міцність (63... 74%) спричинена мішаним механізмом руйнування, оскільки мережа подрібнених нікелевих часточок зумовлює підвищену в'язкість руйнування матеріалу (рис. 3d) проти однократно відновленого (рис. 1e). Триваліше (від трьох до п'яти циклів) redox-циклування у водні несуттєво знижує міцність і електропровідність (табл. 3).

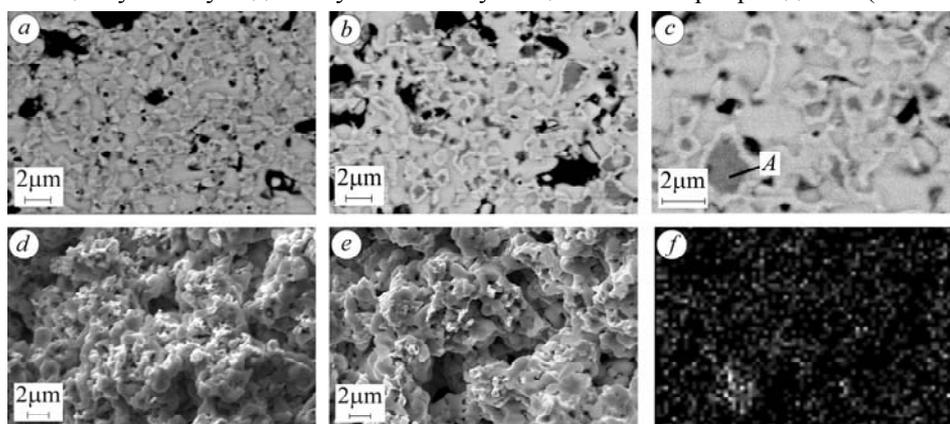


Рис. 3. Мікроструктура (a, b) і фрактограми (d, e) зразків кераміки 8YSZ–50NiO після redox-циклування за режимами (табл. 3) RO2 (a, d) і RO5 (b, e), а також приклад ідентифікації залишкових зон (A) оксиду нікелю для варіанта RO5 (c) за результатами енергетичного спектрального мікроаналізу розподілу кисню (f).

Fig. 3. Microstructure (a, b) and microfractographs (d, e) of 8YSZ–50NiO ceramic specimens after redox-cycling treatment (see Table 3) RO2 (a, d) and RO5 (b, e), as well as an example of identification of residual zones (A) of the nickel oxide for variant RO5 (c) using the results of spectral microanalysis of oxygen distribution (f).

**Варіанти RO4 і RO5.** За цими режимами здійснювали redox-циклування кераміки (три і п'ять циклів відповідно) у суміші Ar–H<sub>2</sub> (табл. 3), щоб перевірити, чи збережеться спричинена тонким шаром відновленого нікелю на частках NiO (рис. 1g) висока міцність (табл. 2, варіант R7) і чи зросте електропровідність кермету. Отримані після обробки структури суттєво не відрізняються, але (як і після redox-циклування у водні) значно дисперсніші (рис. 3b), порівняно з однократним відновленням у суміші Ar–H<sub>2</sub> (рис. 1g). На часточках NiO, які трапляються тільки епізодично (рис. 3b, c) та ідентифіковані, як у працях [11, 24, 25], за допомогою енергетичного спектрального мікроаналізу розподілу кисню (рис. 3f), утворюється тонкий шар відновленого нікелю. Більшість часточок відновлюється повністю (рис. 3b), чого не було після однократного відновлення в суміші Ar–H<sub>2</sub> (рис. 1c, g). Це зумовлює суцільну мережу електропровідного матеріалу в керамічному каркасі. Оброблена упродовж п'яти redox-циклів кераміка (варіант RO5) за високої електропровідності ( $\sigma = 7 \cdot 10^5$  S/m) демонструє усього на 4% нижчу міцність, ніж у вихідному стані (табл. 3). Отримані і літературні дані [11] свідчать про зростання міцності та електропровідності кермету зі збільшенням кількості redox-циклів у середовищі Ar–H<sub>2</sub> при 600°C (табл. 3, варіанти RO4 і RO5).

Високу міцність забезпечують керамічний каркас та нікелева мережа, яка зумовлює підвищену пластичність матеріалу. У зламах зафіксовано мішаний механізм руйнування: упереміж із ділянками крихкого відколу керамічної матриці розташовані ділянки в'язкого руйнування відновленого нікелю, причому в керметі після п'яти redox-циклів ознаки пластифікації виразніші (рис. 3e). Таким чином, за фізико-механічними показниками оптимальним є кермет 8YSZ–50Ni, оброблений упродовж п'яти redox-циклів за варіантом RO5. Після такої обробки вихідної кераміки, подібно до кераміки 10Sc1CeSZ–50NiO, підвищується міцність та, особливо, електропровідність порівняно з однократно відновленим матеріалом.

### ВИСНОВКИ

Redox-циклування при 600°C з нагріванням до фіксованої температури у вакуумі чи інертному середовищі і відновленням у водневовмісному середовищі вже нагрітого до цієї температури матеріалу, а також з проміжним вакуумуванням між півциклами відновлення й окиснення дає можливість оптимізувати структуру й фізико-механічні властивості керамічних анодів-підкладок систем 10Sc1CeSZ–50NiO і 8YSZ–50NiO для паливних комірок. Встановлено, що порівняно з однократним відновленням у водневовмісному середовищі після п'яти redox-циклів подрібнюється структура цих матеріалів і підвищується міцність у 1,3–2 рази, а електропровідність – у 2,3–2,8 рази. На підставі аналізу отриманих і літературних даних констатовано, що для керметів типу 10Sc1CeSZ–Ni та 8YSZ–Ni ефект redox-циклування залежить від температури обробки: при 800...1000°C міцність матеріалу анода-підкладки суттєво знижується, а при 600...650°C, навпаки, може зростати.

*РЕЗЮМЕ.* Достигнут положительный эффект циклической восстановительно-окислительной обработки (redox-циклирования) при 600°C на прочность и электропроводность анодов-подложек для твердооксидных топливных ячеек. Вследствие такой обработки керамических анодов систем 10Sc1CeSZ–50NiO и 8YSZ–50NiO, включающей нагрев до фиксированной температуры в вакууме или инертном газе, восстановление в водородсодержащей газовой среде уже нагретого материала, дегазацию и окисление в воздухе при этой же температуре, сформированы структуры, повышающие прочность и электропроводность этих изделий.

*SUMMARY.* The positive effect of redox-cycling at 600°C on the strength and electrical conductivity of anode substrates for solid oxide fuel cells has been achieved. Using the cyclic redox treatment of 10Sc1CeSZ–50NiO and 8YSZ–50NiO ceramic anodes that comprises stages of heating in vacuum or inert gas to the fixed temperature, reduction of already heated material in hydrogenous gas environment, degassing and oxidation in air at the same temperature, the structures providing improved physical and mechanical properties (strength and electrical conductivity) of these products have been 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. Ettler, H. Timmermann, J. Malzbender et al. // J. Power Sources. – 2010. – 195. – P. 5452–5467.
3. Механічна поведінка Ni–ZrO<sub>2</sub> анодів керамічних паливних комірок / Є. Бродніковський, Б. Василів, О. Остап, О. Васильєв // Механіка руйнування матеріалів і міцність конструкцій / Під заг. ред. В. В. Панасюка. – Львів: ФМІ НАН України, 2009. – С. 515–520.
4. Вплив воденьвмісного середовища на фізико-механічні властивості матеріалів паливних комірок / О. Остап, О. Васильєв, Б. Василів та ін. // Там же. – С. 623–630.
5. Василів 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).

6. *Residual stresses in planar solid oxide fuel cells* / W. Fischer, J. Malzbender, G. Blass, and R. W. Steinbrech // *J. Power Sources*. – 2005. – **150**. – P. 73–77.
7. *Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling* / Y. B. Matus, L. C. De Jonghe, C. P. Jacobson, and S. J. Visco // *Solid State Ionics*. – 2005. – **176**. – P. 443–449.
8. *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.  
(*Ostash O. P., Vasylyv B. D., Podhurs'ka V. Ya. et al. Optimization of the properties of 10Sc1CeSZ–NiO composite by the redox treatment* // *Materials Science*. – 2011. – **46**, № 5. – P. 653–658).
9. *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.
10. *Ettler M., Blaf G., and Menzler N. H. Characterisation of Ni–YSZ-cermets with respect to redox stability* // *Fuel Cells*. – 2007. – № 5. – P. 349–355.
11. *Understanding of redox behavior of Ni–YSZ cermets* / Y. Zhang, B. Liu, B. Tu et al. // *Solid State Ionics*. – 2009. – **180**. – P. 1580–1586.
12. *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.
13. *Curvature and strength of Ni–YSZ solid oxide half-cells after redox treatments* / A. Faes, H. L. Frandsen, M. Pihlatie et al. // *J. Fuel Cell Science and Technology*. – 2010. – **7**. – P. 1–7.
14. *Vedarsi V., Young J. L., and Birss V. I. A possible solution to the mechanical degradation of Ni-ytria stabilized zirconia anode-supported solid oxide fuel cells due to redox cycling* // *J. Power Sources*. – 2010. – **195**. – P. 5534–5542.
15. *Waldbillig D., Wood A., and Ivey D. G. Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes* // *Ibid.* – 2005. – **145**. – P. 206–215.
16. *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.
17. *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.
18. *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.
19. *Vaculiv B. D. 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. *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.
21. *Redox cycling of Ni–YSZ anode investigated by TPR technique* / Y. Zhang, B. Liu, B. Tu et al. // *Solid State Ionics*. – 2005. – **176**. – P. 2193–2199.
22. *Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения: Пер. с англ.* / Под ред. Н. Т. Чеботарева. – М.: Мир, 1971. – Вып. II. – 463 с.
23. *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.
24. *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.
25. *Performance and stability of SOFC anode prepared by co-precipitation* / S. Mosch, N. Trofimenko, M. Kusnezoff et al. // *Solid State Ionics*. – 2008. – **179**. – P. 1606–1610.

Одержано 21.01.2013