

Вплив вмісту NiO на механічні та каталітичні властивості аноду керамічної паливної комірки

Є. М. Бродніковський, М. М. Бричевський, Б. Д. Василів*,
В. І. Чедрик**, Є. Г. Прищепа, О. Д. Васильєв, А. В. Самелюк

* Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенко НАН України, м. Львів

** Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, м. Київ

Встановлено, що при збільшенні вмісту NiO міцність невідновлених (NiO—ScCeSZ) та відновлених (Ni—ScCeSZ) анодів зменшується. Відновлення Ni суттєво впливає на міцність анодів з 65 і 75% (мас). NiO, яка знижується до 15—20% від вихідного значення. Міцність анодного композиту значною мірою обусловлена спеченими між собою частинками двооксиду цирконію, руйнування яких йде відколом. Анод з вмістом 40% (мас). NiO в інтервалі температур 500—700 °C має найкращі серед розглянутих показники каталітичної активності.

Вступ

Керамічні паливні комірки (КПК) є пристроями, які безпосередньо перетворюють хімічну енергію органічних видів палива, водню, сірководню тощо в електрику та тепло. Вони є генераторами електричної енергії із зовнішнім підводом палива. Упродовж останніх десятиліть проводяться інтенсивні роботи щодо вдосконалення як самого процесу перетворення енергії, так і функціональних та конструкційних матеріалів комірок з точки зору їхньої ефективності та терміну служби. Надійність КПК залежить не тільки від хімічної і електрохімічної стабільності її елементів, але також і від здатності витримувати механічні навантаження, які виникають під час її виготовлення, запуску та експлуатації [1].

Основною функцією аноду керамічної паливної комірки є забезпечення електрохімічного окиснення палива. Коли паливом є метан, анод додатково має виконувати його перетворення або часткове окиснення палива, що обумовлюється каталітичною активністю аноду. Опір протіканню цих процесів, або анодна поляризація, залежить не тільки від каталітично активних поверхонь, на яких проходить окиснення палива і його перетворення, але і від мікроструктури, морфології та електропровідних властивостей складових матеріалу аноду. Проблемою в розробленні оптимального аноду є оптимізація підводу палива, відводу продуктів реакції та відведення електрики. В КПК, в яких анод є носієм всієї комірки, його механічні властивості є також надзвичайно важливими. Тобто анод має поєднувати в собі досить протилежні вимоги — високу поруватість (не менше 25—30%), яка б задовольняла проходження палива і високу (не менше 100 МПа) міцність.

На даний час існує обмежене коло робіт, де надано інформацію щодо механічних властивостей складових КПК. Міцність порошкового композита, яким є анод КПК, обумовлюється технологією його виготовлення, якістю спікання, консолідацією та якістю міжчасткових контактів. Відомо [2], що ці фундаментальні поняття порошкової металургії пов'язуються зі схильністю до міжзеренного руйнування або з руйнуванням по тілу зерна,

© Є. М. Бродніковський, М. М. Бричевський, Б. Д. Василів, В. І. Чедрик,
Є. Г. Прищепа, О. Д. Васильєв, А. В. Самелюк, 2008

відомого в літературі як відкол [3, 4]. Процес виготовлення порошкового матеріалу можна визнати вдало завершеним лише у випадку повної відсутності міжзеренного руйнування, при якому міцність матеріалу є, як правило, низькою. Також, знаючи, що в NiO-вмісних анодах відбувається відновлення Ni в атмосфері водню або оксиду вуглецю впродовж першого циклу роботи чи запуску (виходу на режим), яке супроводжується змінами об'єму, вивчення впливу водню на механічні властивості аноду є надзвичайно актуальним. В даній роботі досліджено вплив вмісту NiO на механічні та каталітичні властивості анодного композита.

Матеріали та методи дослідження

На підставі попередніх даних щодо механічних властивостей матеріалів, розроблених в ПІМ НАН України [5], було підготовлено варіанти композита на основі порошку 10% (мас.) Sc_2O_3 — 1% (мол.) CeO_2 — 89% (мол.) ZrO_2 , виготовленого ВДГМК, із вмістом 40, 65 і 75% (мас.) NiO, виготовленого Донецьким заводом хімічних реактивів. Суміш порошків виготовляли розмелом у спирті протягом 24 год у барабанному млині. Після висушування порошок зміщували з ПВС та гранулювали і консолідували одновісним пресуванням. Потім зразки спікали у повітряній печі при температурі 1400 °С. Відновлення проводили витримкою ненавантажених зразків у високочистому водні (99,99% H_2) при температурі 600 °С впродовж 4,5 годин.

Для визначення параметрів міцності (напруження руйнування) та пружних характеристик матеріалу випробовували зразки у вигляді дисків на двовісний згин [6]. Мікромеханізми руйнування та особливості будови зразків аноду вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM) Superprobe-733 (JEOL, Японія).

Каталітична активність зразків характеризується значенням конверсії CH_4 в CO_2 і температурою досягнення певного рівня конверсії метану: 10, 50 та 90%. Зразки каталізаторів (об'ємом $\sim 1 \text{ см}^3$, розміром частинок 1—2 мм) перед проведенням каталізу були відновлені в атмосфері суміші водню та гелію (20% (об.) H_2 ; швидкість потоку — 100 мл/хв) при 800 °С. Потім їх охолоджували в атмосфері гелію при кімнатній температурі протягом 1 год. Вихідні гази і продукти реакції (CH_4 , O_2 , CO_2 , CO) було проаналізовано на хроматографі "Цвет-100" (Російська Федерація) з робочим струмом детектора теплопровідності 120 мА, температурою 160 °С та температурою колонок 90 °С. Ступінь трансформації метану підраховували, використовуючи таке рівняння:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{(C_{\text{CH}_4}^0 - C_{\text{CH}_4})}{C_{\text{CH}_4}^0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

де $C_{\text{CH}_4}^0$ та C_{CH_4} є концентраціями метану до і після реактора відповідно.

Результати та їх обговорення

Матеріал аноду NiO—10Sc1CeSZ у невідновленому стані демонструє високі характеристики, зокрема його міцність становить 105—130 МПа (рис. 1), що більше міцності анодних матеріалів іншого складу [7].

При порівнянні СЕМ зображень анодів з різним вмістом NiO, спечених при температурі 1400 °С (рис. 2), можна помітити, що з ростом

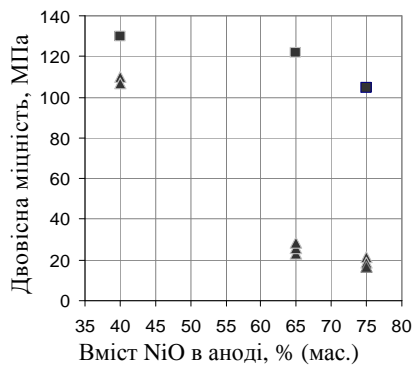


Рис. 1. Залежність двовісної міцності відновленого (▲, $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, водень) та невідновленого (■, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, повітря) анодних композитів від вмісту NiO в них.

вмісту NiO зменшується складова відкольного механізму руйнування в зламах зразків — відбувається перехід від відколу до міжзереного механізму руйнування. Зі зміною механізму руйнування зменшується міцність анодів (рис. 1). Тобто можна припустити, що міцність анодного композиту обумовлена у значній мірі міцністю контактів частинок оксиду цирконію.

Щодо впливу відновного середовища на міцність анодних композитів при температурі $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, то випробування показують, що міцність анодних зразків з 40% (мас.) NiO знизилась несуттєво і залишилась на рівні 100 МПа. Це свідчить про те, що відновлення нікелю практично не вплинуло на зв'язки між частинками композита. Цього не можна стверджувати про аноди з вмістом 65 та 75% (мас.) NiO, в яких міцність зменшилась до 15—20% у порівнянні з вихідними значеннями (рис. 1). Критичне зниження міцності можна пояснити порушенням зв'язків між частинками композита під час відновлення нікелю, що підтверджує SEM зображення зламів (рис. 3). В аноді з 40% (мас.) NiO прослідковується по всій площині зламу зв'язок частинок оксиду цирконію, які руйнуються відколом (рис. 3, а). При зростанні вмісту NiO до 65% (мас.) (рис. 3, б) руйнування відколом практично змінилось на міжзеренне і в площині зламу відсутня суцільна мережа контактів між частинками оксиду цирконію, що, у свою чергу, вплинуло на міцність всього композита. У зламах анодів з 75% (мас.) NiO відкольне руйнування повністю відсутнє (рис. 3, в). Відновлені частинки нікелю оточені меншими за розміром частинками оксиду цирконію і руйнування йде по

контактах між ними, про що свідчать порожнини на поверхні частинок нікелю (рис. 3, г). Треба зазначити, що у процесі відновлення

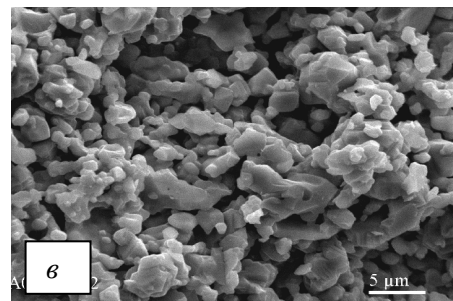
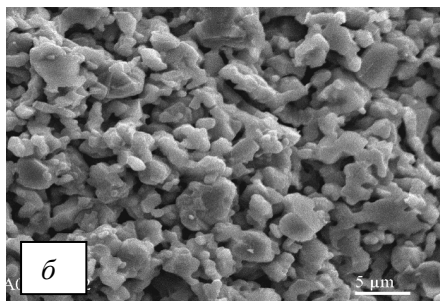
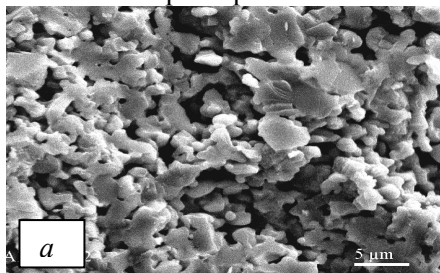


Рис. 2. SEM зображення зламів невідновлених анодів з різним вмістом NiO (% (мас.)): а — 40; б — 65; в — 75.

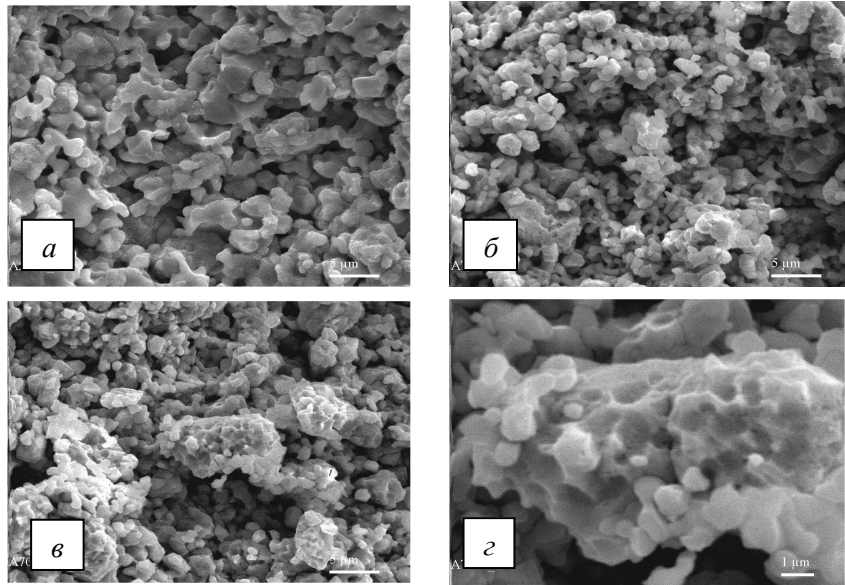


Рис. 3. СЕМ зображення зламів відновлених анодів, виготовлених з порошку $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ з різним вмістом NiO (% (мас.)): *a* — 40; *б* — 65; *в, г* — 75.

нікелю відбувається коагуляція його частинок, що чітко помітно в анодах з 75% (мас.) NiO (рис. 3, *в*). З урахуванням наведеного можна припустити, що існує перколяційний поріг вмісту NiO в аноді, при відновленні якого міцність зв'язків частинок композита критично знижується. Визначення критичної кількості NiO потребує подальшого вивчення будови аноду.

На рис. 4 представлено залежність конверсії метану на $\text{Ni}-10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ каталізаторі від температури при вмісті 40, 65 та 75% (мас.) NiO , попередньо відновленого воднем. Важливо відмітити, що починаючи з температури $500\text{ }^\circ\text{C}$ анод з 40% (мас.) NiO має конверсію метану на рівні 50%, хоча анод з 75% (мас.) NiO доходить до цього ж рівня конверсії при вищій температурі — $550\text{ }^\circ\text{C}$.

З порівняння каталітичної активності досліджених анодів при температурі $600\text{ }^\circ\text{C}$, умовно прийнятою за робочу температуру середньотемпературних КПК (рис. 4), випливає, що анод з 40% (мас.) NiO має конверсію метану вище 80%, що на 10% вище каталітичної активності анодів з вмістом 65 та 75% (мас.) NiO . Такі протиречиві значення каталітичної активності можна пояснити структурними змінами в анодах при їх відновленні. Зміна об'єму та коагуляція нікелю при його відновленні значно погіршують будову анодів з вмістом NiO 65 та 75% (мас.), ніж з 40% (мас.) (рис. 3). Тобто внаслідок коагуляції нікелю в анодах з більшим вмістом NiO утворюються більші за розміром

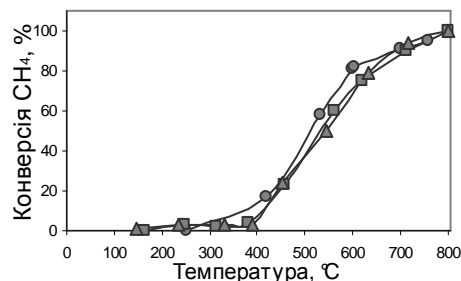


Рис. 4. Залежність конверсії метану від температури для анодів з різним вмістом NiO (% (мас.)): ● — 40; ■ — 65; ▲ — 75.

частинки нікелю, що обумовлено кількістю контактів частинок NiO у вихідних анодах. З ростом частинок нікелю зменшується їхня питома поверхня, що зменшує кількість місць проходження реакції конверсії метану і тим самим погіршує каталітичну активність анодного композита в цілому. Починаючи з температури 675 °С значної різниці між каталітичною активністю анодів практично немає. При підвищенні температури конверсія метану рівномірно зростає з температурою і становить 100% при 800 °С.

Висновки

З зростанням вмісту NiO міцність невідновлених анодів зменшується і становить ~13, ~120 і ~105 МПа для анодів з 40, 65 і 75% (мас.) NiO відповідно.

Відновлення Ni суттєво впливає на міцність анодів з 65 і 75% (мас.) NiO, яка знижується до 15—20% у порівнянні з вихідним значенням. Це можна пояснити, перш за все, розтріскуванням та порушенням контактів між Ni та ZrO₂ в композиті через зміну об'єму Ni при його відновленні, а саме через різницю в об'ємі оксиду нікелю та нікелю. Втім, міцність аноду з 40% (мас.) NiO знизилась несуттєво після відновлення Ni і становить 105 МПа, тобто 90% від вихідного значення.

Міцність анодного композита значною мірою обумовлена спеченими між собою частинками оксиду цирконію, руйнування яких йде відколом, коли тріщина рухається через тіло зерна.

Було виявлено існування перколяційного бар'єру вмісту NiO в аноді, коли починаючи з певного вмісту NiO, близького до 40% (мас.), міцність анодного композита критично зменшується у відновній атмосфері.

Дослідження каталітичних властивостей анодів з різним вмістом NiO показали, що в інтервалі температур 500—700 °С анод з вмістом 40% (мас.) NiO має найкращі показники конверсії метану. В цьому інтервалі температур його каталітична активність зростає з 50 до 90%. При температурах 700—800 °С кількість Ni не впливає суттєво на конверсію CH₄, тобто не лімітує каталітичні процеси.

Анод з 40% (мас.) NiO за своїми механічними та каталітичними властивостями є перспективним для застосування в середньотемпературних КПК. Але цей висновок має бути підтверджений подальшими дослідженнями його електропровідних властивостей. Для забезпечення аноду оптимальних електричних і каталітичних властивостей потрібне подальше дослідження перколяційних властивостей всіх його складових — поруватості, вмісту оксидів нікелю та цирконію тощо, що може дозволити збільшити вміст нікелю в композиті без суттєвого зменшення його міцності.

1. Atkinson A., Barnett S., Gorte R. et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells // *Nature Materials*. — 2004. — 3. — P. 17—27.
2. Фірстов С. О., Демидик О. М., Іванова І. І. Структура і міцність порошкових матеріалів. — К.: Наук. думка, 1993. — 173 с.
3. Трефілов В. І., Мільман Ю. В., Фірстов С. О. Фізичні основи міцності та пластичності тугоплавких металів. — К.: Наук. думка, 1975. — 315 с.
4. Курдюмова Г. Г., Мільман Ю. В., Трефілов В. І. // *Металлофізика*. — 1979. — Вып. 2. — С. 55—60.
5. Vasylyev O., Brodnikovskiy I., Brychevskiy M. et al. NiO—10Sc1CeSZ anode: structure and mechanical behaviour // *Abstract Book The American Ceramic Society. 31st Internat. Cocoa Beach conf. & Exposition on Advanced Ceramics & Composites, Daytona Beach, Florida, USA*. — 2007. — P. 166—174.
6. ASTM Standard F 394 — 74T: Tentative test method for biaxial flexure strength (modulus of rupture) of ceramic substrates // *ASTM Communittee F-1 Electronics*.
7. Radovic M., 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.

