

## Виготовлення остового аноду для керамічних паливних комірок та дослідження його механічної поведінки

Є. М. Бродніковський, М. М. Бричевський, В. І. Чедрик,  
О. Д. Васильєв, А. В. Самелюк

*Запропоновано альтернативний метод виготовлення аноду для керамічних паливних комірок, який забезпечує високу міцність відновленого аноду за рахунок цирконієво-керамічного остову. Металева фаза вводиться просоченням остову сіллю  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Міцність керамічного остову знаходиться в межах 100 МПа і не зменшується після відновлення Ni. Метод забезпечує рівномірний розподіл компонентів композита в об'ємі і утворення в ньому безперервних трифазних меж (Ni—ZrO<sub>2</sub>—пора).*

**Ключові слова:** керамічна паливна комірка, анод Ni—ZrO<sub>2</sub>, просочення.

### Вступ

Керамічні паливні комірки (КПК) виробляють електрику та тепло з водню та вуглецевих палив. Вони є одними з найперспективніших видів електрогенераторів завдяки їхній ефективності і малим забрудненням повітря. КПК складаються з електроліту, аноду і катода [1]. Один з найпоширеніших типів анодів КПК складається з Ni та іонно-провідної кераміки, зазвичай двооксиду цирконію, стабілізованого Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ). Такі аноди показують непогані властивості, але є нестійкими у роботі через небажані перетворення нікелю [2, 3]. Анод при виготовленні традиційним порошковим методом як композит NiO—YSZ має у своїй структурі випадково розподілені частинки YSZ і NiO. При виході на робочий режим при першому циклі роботи КПК Ni відновлюється в структурі аноду, тобто NiO перетворюється в Ni, що супроводжується зменшенням частинок у об'ємі і значним зниженням міцності всього композита [4, 5]. Зміна структури аноду і деградація його властивостей призводить до суттєвого зниження робочих показників всієї комірки або й до втрати здатності постачати електрику.

Проводяться багато експериментальних досліджень для знаходження відповідних параметрів вихідних порошків і методу виготовлення аноду, щоб забезпечити необхідну стабільність його будови і властивостей під час роботи КПК [6, 7].

Робота присвячена відпрацюванню остового методу виготовлення аноду і вивченню його будови та властивостей, перш за все механічної поведінки, оскільки анод є носієм всієї КПК [8, 9].

Запропоновано виготовляти анод у два етапи: виготовлення поруватого керамічного остову з порошку YSZ і наступне його просочення розчином сіллі  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Попереднє створення остову, який не змінюється у процесі роботи, забезпечує стабільність структури аноду і дає змогу прогнозувати міцність аноду після відновлення в ньому Ni.

© Є. М. Бродніковський, М. М. Бричевський, В. І. Чедрик, О. Д. Васильєв,  
А. В. Самелюк, 2010

## Матеріали та методи досліджу

Анодний композит виготовляли остовим методом. Для виготовлення поруватого керамічного остову використовували порошок двооксиду цирконію, стабілізованого 8% (мол.)  $Y_2O_3$  (8YSZ), розроблений Українським державним хіміко-технологічним університетом (УДХТУ) спільно з Інститутом проблем матеріалознавства (ІПМ НАНУ) і виготовлений на Вільногірському державному гірничо-металургійному комбінаті (ВДГМК). Середній розмір агломератів порошку 8YSZ — 2—3 мкм. Агломерати складаються з первинних частинок (або кристалітів), розмір яких становить 20—50 нм. Питома поверхня порошку —  $53,24 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Для просочення поруватого керамічного остову застосовували сіль  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

Порошок 8YSZ розмелювали у воді з розчиненим пороутворювачем КМЦ (натрій-карбоксиметил целюлоза) протягом 24 год у барабанному млині. Після висушування рідини порошок гранулювали протиранням крізь сита і пресували. Зразки спікали на повітрі при температурах 1400, 1450 і 1500 °С для знаходження необхідної поруватості (~30%) і міцності при згині (~100 МПа). Міцність визначали випробуваннями на двовісний згин [10].

Мікромеханізми руйнування та особливості будови зразків аноду вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) Superprobe-733 (JEOL, Японія).

Відкрити поруватість вимірювали методом Архімеда.

Поруваті остови 8YSZ просочували розплавом солі  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  з наступним відпалом зразків при температурі 500 °С, при якому в керамічному остові залишається лише NiO. Одна така процедура просочення вважається за один цикл. Було вивчено вплив кількості циклів просочення для встановлення вмісту NiO за один цикл просочення, зміни поруватості заготовки аноду впродовж просочення і вплив просочення на механічну поведінку анодного композита.

Нікель відновлювали витримкою анодних зразків у високочистому водні (99,99%  $H_2$ ) за температури 600 °С впродовж 4,5 год. У відновлених анодах наявність електронної провідності встановлювали за допомогою тестеру.

## Результати та їх обговорення

Температура спікання керамічних остовів суттєво впливає на їхню поруватість і міцність (рис. 1). Видно, що при кожному піднятті температури спікання на 50 °С відбувається зниження поруватості на ~5%.

Необхідним вимогам щодо поруватості ~30% і міцності ~100 МПа задовольняють остови, спечені при температурі 1450 °С. Типова структура цих остовів наведена на рис. 2, а. Видно, що за температури спікання 1450 °С утворюються достатньо міцні контакти між зернами остову, руйнування яких відбувається відколом, коли тріщина проходить по тілу зерен, що і забезпечує міцність. Тому для подальшого просочення солями нікелю було виготовлено остови спіканням їх при 1450 °С.

Залежність поруватості від вмісту NiO при різних циклах просочення керамічних остовів наведено на рис. 3. Видно, що при просоченні остову

Рис. 1. Залежність міцності при двовісному згині від поруватості для остовів з 8YSZ, спечених при різних температурах (°C): ▲ — 1400; ● — 1450; ■ — 1500.

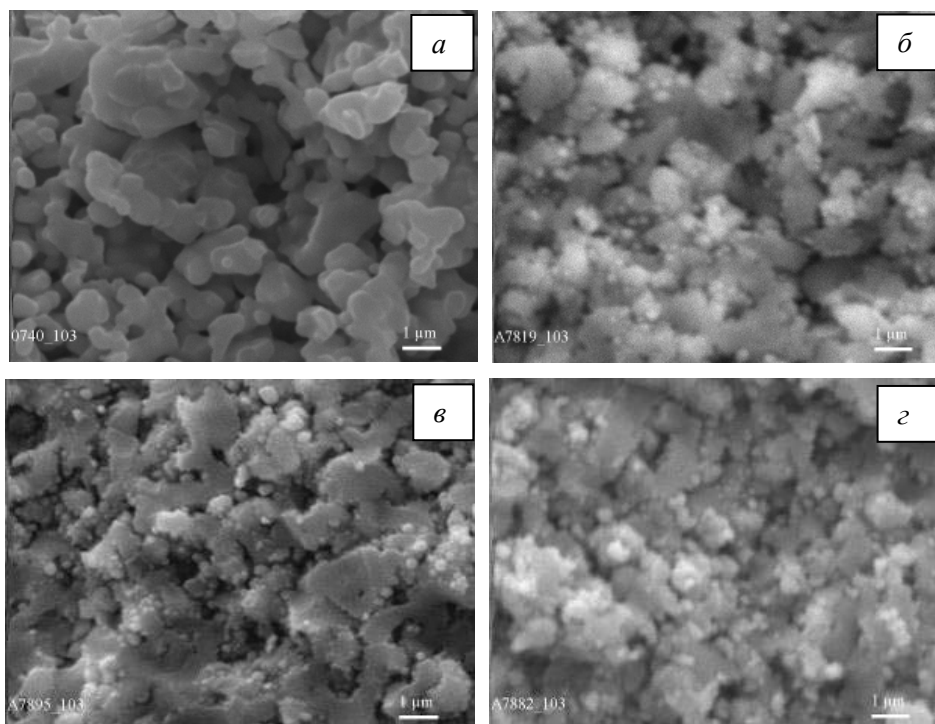
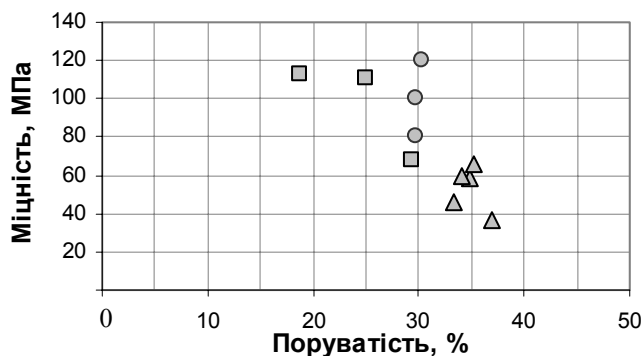
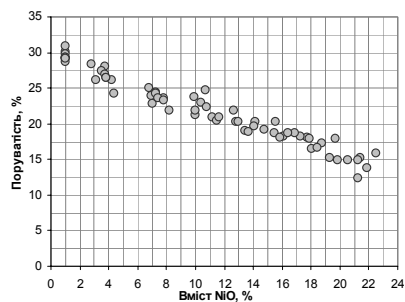


Рис. 2. SEM зображення зламів керамічних остовів з 8YSZ, спечених при температурі 1450 °C: *a* — остов до просочення сіллю нікелю, *б–г* — відновлений анод після 4, 6 та 8 циклів просочення відповідно.

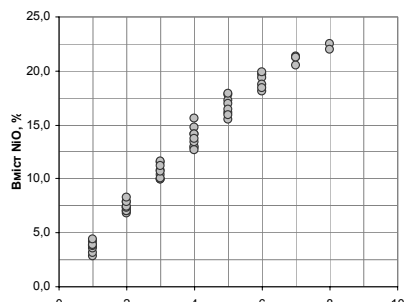
сіллю нікелю йде рівномірне збільшення вмісту NiO. За один цикл просочення вміст NiO збільшується на ~3—4% (мас.). Це дозволяє досить точно контролювати вміст NiO в анодах. Після кожного циклу просочення проводили відновлення нікелю в анодах і перевіряли наявність електричної провідності. Встановлено, що після восьмого просочення в остових анодах з'являється електрична провідність.

Дослідження структур відновлених анодів показало, що нікель після відновлення на поверхні пор керамічного остову має вигляд сферичних частинок (рис. 2). В процесі просочення кількість і розміри цих частинок збільшуються, поєднуючись у ланцюжки, які утворюють електронопровідну мережу в порах керамічного остову.

Для дослідження впливу циклів просочення, тобто вмісту нікелю, на міцність аноду було виготовлено остові аноди з різною кількістю циклів



а



б

Рис. 3. Залежність поруватості NiO—8YSZ остового аноду від вмісту NiO в ньому (а) та вміст NiO в остових анодах в залежності від циклів просочень сіллю  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (б).

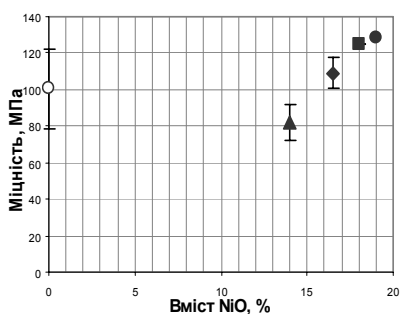


Рис. 4. Залежність міцності при двовісному згині відновлених остових анодів від вмісту NiO і циклів просочення: ○ — остов без просочення; ▲, ◆, ■, ● — 6, 8, 10, 12 циклів відповідно.

просочення. Ці зразки було відновлено і досліджено на міцність при двовісному згині (рис. 4). Видно,

що міцність остових анодів починає зростати після восьми циклів просочення, що свідчить про утворення зв'язної мережі з нікелю.

### Висновки

Відпрацьовано метод введення фази NiO в остов з цирконієвої кераміки зі створенням NiO—8YSZ аноду. У відновленому стані остовий анод Ni—8YSZ має необхідну електричну провідність і міцність  $\sim 100$  МПа за рахунок утворення безперервних меж трьох фаз (Ni—ZrO<sub>2</sub>—пора). Також така будова аноду забезпечує основні властивості: високу активність в реакції окиснення палива, механічну стабільність як носія всієї комірки, необхідну електричну провідність для відводу електрики в зовнішнє коло.

Метод забезпечує електричну провідність аноду при вмісті 20—25% (мас.) NiO за рахунок рівномірного розподілу Ni по поверхні пор в остові з 8YSZ.

1. Atkinson A., Barnett S., Gorte R. et al. Advanced anodes for high-temperature fuel cells // Nature Materials. — 2004. — 3. — P. 17—27.
2. Sarantaridis D., Atkinson A. Redox cycling of Ni-based solid oxide fuel cell anodes: a review // Fuel Cells. — 2007. — 3. — P. 246—258.
3. Ettler M., Timmermann H., Malzbender J. et al. Durability of Ni anodes during reoxidation cycles // J. of Power Sources. — 2010, doi:10.1016/j.jpowsour.2010.03.049
4. Бродніковський С. М., Бричевський М. М., Василюк Б. Д. та ін. Вплив вмісту NiO на механічні і каталітичні властивості аноду керамічної паливної комірки // Електронна мікроскопія і прочність матеріалів. — К.: Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України. — 2008. — Вып. 15. — С. 126—130.

5. 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.
6. Martins R., Brant M., Domingues R. et al. Synthesis and characterization of NiO—YSZ for SOFCs // Mater. Res. Bull. — 2009. — **44**. — P. 451—456.
7. Kongfa Chen, Xiangjun Chen, Zhe Lu et al. Performance evaluation of NiO/yttria-stabilized zirconia anodes fabricated at different compaction pressures// Electrochimica Acta. — 2009. — **54**. — P. 1355—1361.
8. *Технология материалов в приборостроении* / Под ред. А. Н. Малова. — М.: Машиностроение, 1969. — 440 с.
9. *Технология электрокерамики* / Под ред. Г. Н. Масленниковой. — М.: Энергия, 1974. — 224 с.
10. *ASTM Standard F 394–74T*: Tentative test method for biaxial flexure strength (modulus of rupture) of ceramic substrates. — ASTM Communittee F-1 Electronics.

### **Изготовление каркасного анода для твердооксидных топливных элементов и исследование его механических свойств**

Е. М. Бродниковский, Н. Н. Бричевский, В. И. Чедрик, А. Д. Васильев,  
А. В. Самелюк

*Предложен альтернативный метод изготовления анода для твердооксидных топливных элементов, который обеспечивает высокую прочность восстановленного анода за счет стабильного каркаса из керамики на основе диоксида циркония. Металлическая фаза вводится пропиткой каркаса солью  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Прочность керамического каркаса находится в пределах 100 МПа и не уменьшается после восстановления Ni. Метод обеспечивает равномерное распределение компонентов композита в объеме и формирование непрерывной границы трех фаз (Ni—ZrO<sub>2</sub>—пора).*

**Ключевые слова:** твердооксидный топливный элемент, анод Ni—ZrO<sub>2</sub>, пропитка.

### **Manufacture and study of mechanical behavior of anode for solid oxide fuel cell**

I. M. Brodnikovskiy, M. M. Brychevskiy, V. I. Chedryk, O. D. Vasylyev,  
A. V. Samelyuk.

*The alternative method of making an anode is offered for solid oxide fuel cells, which provides high strength of reduced anode due to frame from the oxide of zirconium. Metallic phase inserted into frame with impregnation of salt  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Strength of ceramic frame is about 100 MPa and does not decrease after reduction of Ni. The method provides the even distribution of components in a volume and forming of continuous three phases border (Ni—ZrO<sub>2</sub>-pore).*

**Keywords:** solid oxide fuel cell, anode Ni—ZrO<sub>2</sub>, impregnation.