



ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ

*Розвиток наукових засад отримання,
зберігання та використання водню в системах
автономного енергозабезпечення*

Дослідження закономірностей впливу однократного відновлення у водні та сумішах (95%Ar+5%Н₂), (85%N₂+10%Н₂+5%CO₂) і (40%СН₄+60%CO₂) на міцність і електропровідність керамік систем ZrO₂-Y₂O₃-NiO та ZrO₂-Y₂O₃-NiO-CuO-Al₂O₃ різного хімічного складу. Дослідження впливу технологічного середовища ТОПК на жароміцність та електропровідність з'єднувальних елементів з функціональними покриттями на основі МАХ-фаз титану структурних модифікацій 312 і 211

**проект № 15-20
другий етап**

Науковий керівник: проф., д.т.н. Осташ О.П.

Виконавці : с.н.с., к.т.н. Василів Б.Д., с.н.с., к.т.н. Подгурська В.Я.

Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України

Грудень 2020



Метою досліджень на другому етапі робіт за проектом було:

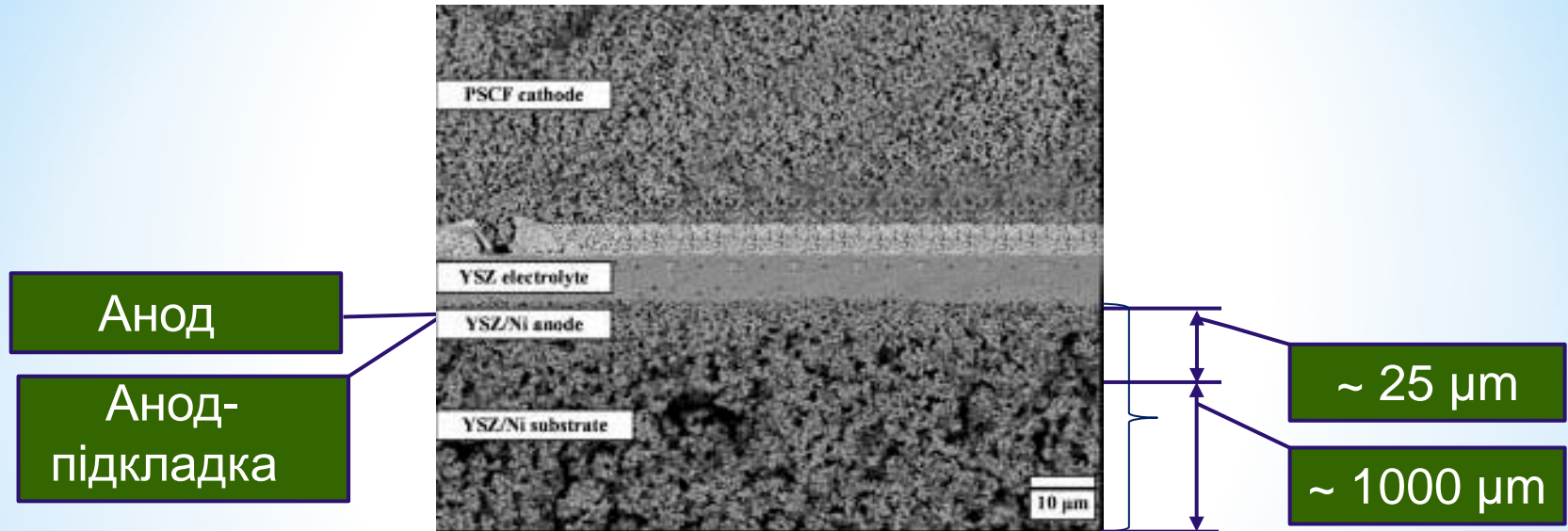
розробити матеріали для анодів і з'єднувальних елементів твердооксидних паливних комірок з підвищеним опором експлуатаційній деградації за впливу водню, шкідливих домішок вуглеводневого палива та кисню за температури 600 °С.

Задачі 2-го етапу:

- дослідити закономірності впливу однократного відновлення у водні та сумішах (**95%Ar+5%Н₂**), (**85%N₂+10%Н₂+5%CO₂**) і (**40%CH₄+60%CO₂**) на міцність і електропровідність керамік системи **ZrO₂-Y₂O₃-NiO** різного хімічного складу;
- дослідити закономірності впливу однократного відновлення у водні та сумішах (**95%Ar+5%Н₂**), (**85%N₂+10%Н₂+5%CO₂**) і (**40%CH₄+60%CO₂**) на міцність і електропровідність керамік системи **ZrO₂-Y₂O₃-NiO-CuO-Al₂O₃** різного хімічного складу.

Вимоги до матеріалу анода-підкладки

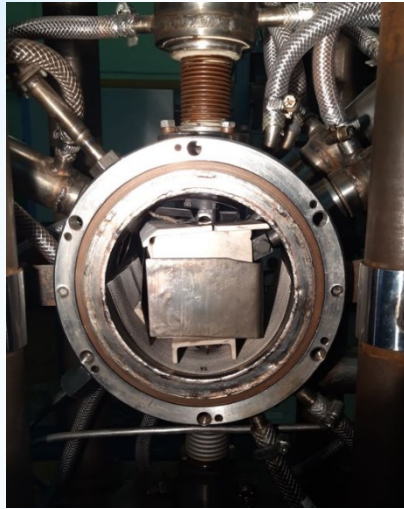
Функціональні шари паливної комірки



Haanappel V. A. C. , Mai A. , Uhlenbruck S. and Tietz E. Characterization of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells With PSCF Cathode / J. Fuel Cell Sci. Technol. – 2008. - 6(1). – P. 011007-011007-6

- ❖ висока електропровідність;
- ❖ коефіцієнт термічного розширення співмірний з керамічними матеріалами анода, електроліту і катода (біля $10,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$);
- ❖ задовільна міцність (більше 100 МПа);
- ❖ поруватість 25...35 %.

Методи обробки і механічних випробувань анодних матеріалів



Експериментальний стенд для обробки матеріалів ТОПК у високотемпературному газовому середовищі



Зразки матеріалу анода після однократного відновлення у суміші Ar-5%N₂

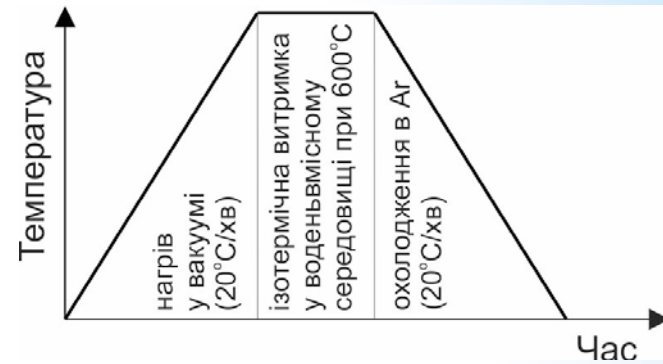
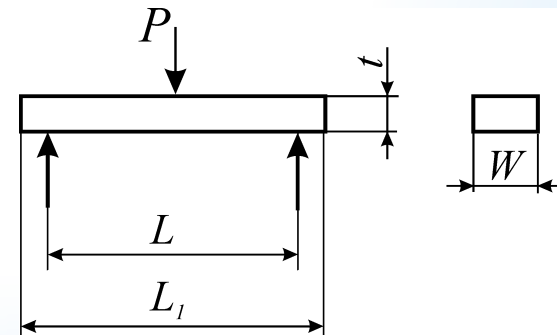


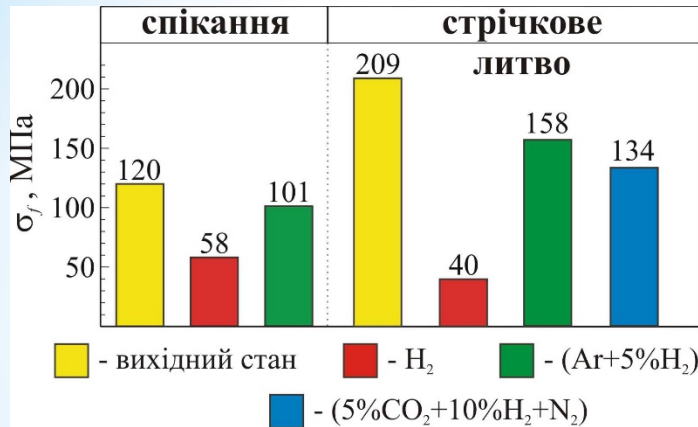
Схема однократного відновлення анодних матеріалів у воденьвмісному середовищі



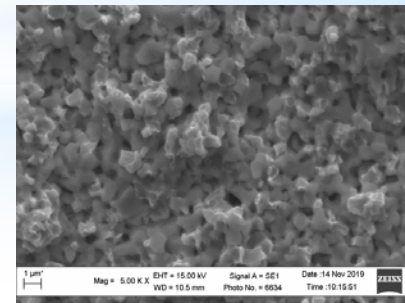
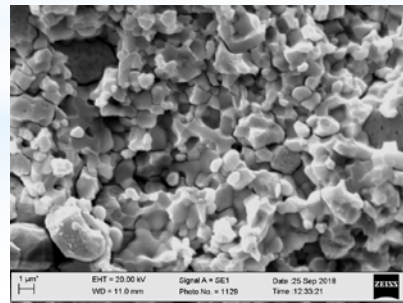
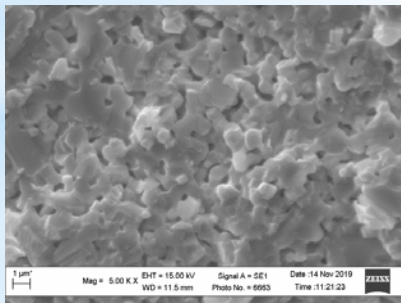
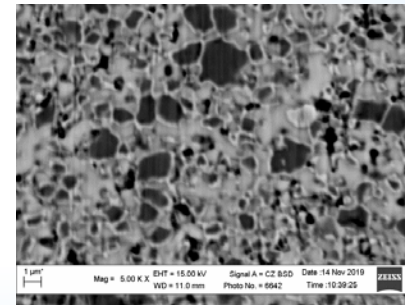
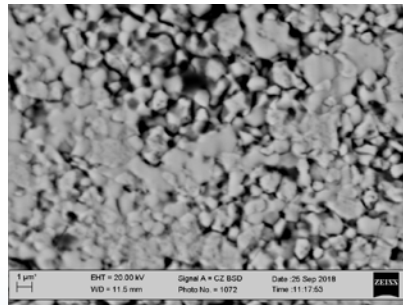
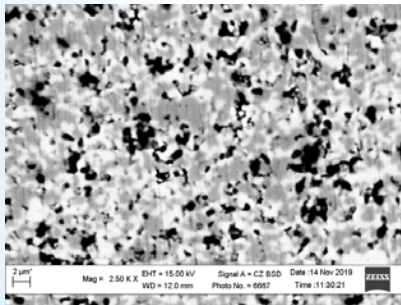
Геометрія і схема навантаження зразка для випробувань матеріалів на міцність

$$\sigma_f = \frac{1,5 \cdot P_f \cdot L}{W \cdot t^2}$$

Вплив робочого середовища паливних комірок на структуру і фізико-механічні характеристики кераміки системи $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$



Механічні властивості кераміки системи 8YSZ-NiO у вихідному стані та після обробок



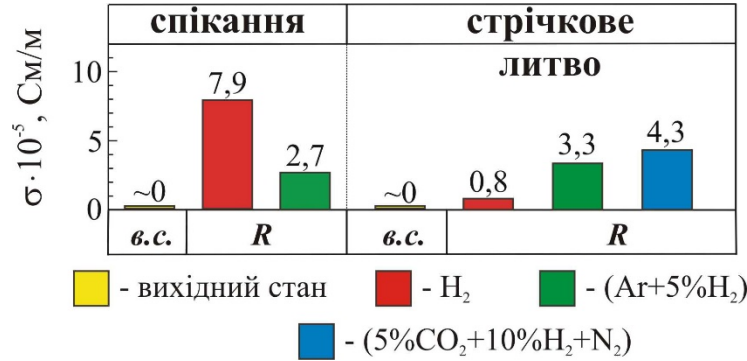
Грудень 2020

Вихідний стан

Відновлення у водні

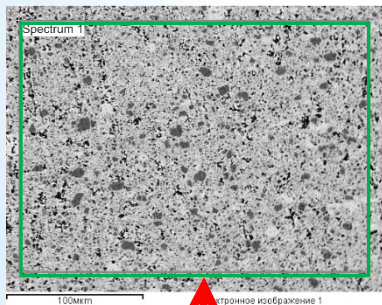
Відновлення у суміші
Ar-5%H₂

Фізичні властивості та EDX аналіз анодного матеріалу



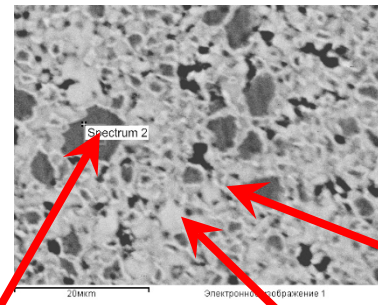
в.с. – вихідний стан

R – однократне відновлення



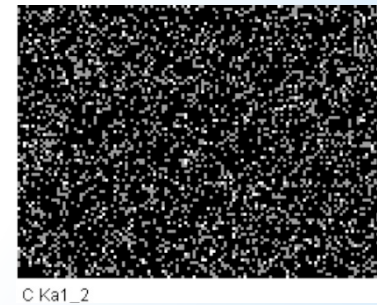
Спектр 1

Element	wt.%	at.%
C	5,89	20,10
O	11,78	30,20
Ni	50,94	35,57
Y	2,46	1,13
Zr	28,93	13,00
Total	100	100



Спектр 2

Element	wt.%	at.%
O	20,76	49,02
Ni	79,24	50,98
Total	100	100



Спектр 3

Element	wt.%	at.%
C	28,52	58,67
O	16,89	26,08
Ni	2,83	1,19
Y	5,40	1,50
Zr	46,36	12,56
Total	100	100

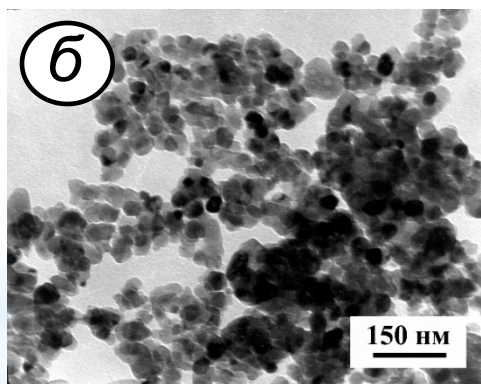
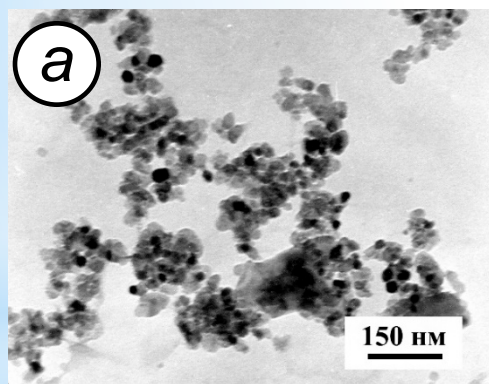
Спектр 4

Element	wt.%	at.%
C	22,98	57,79
O	4,18	7,91
Ni	55,53	28,57
Zr	17,31	5,73
Total	100	100

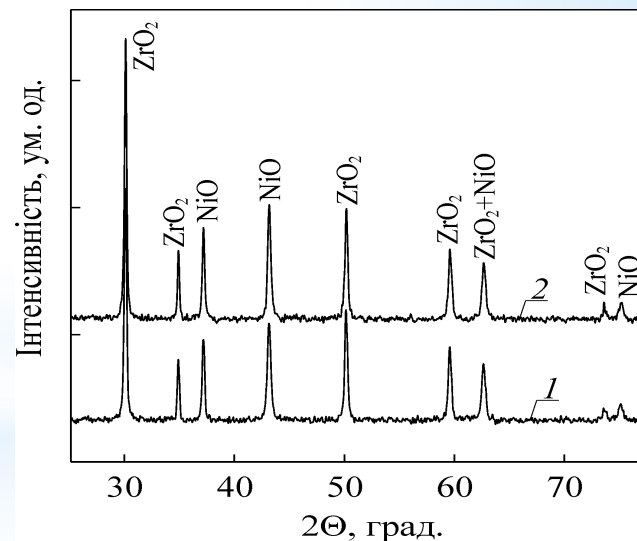
Вплив відновлювального середовища на структуру і фізико-механічні властивості кераміки системи $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3-NiO-CuO$

Технологічні режими отримання матеріалів

№ варіанта	Температура прожарювання порошків, °С	Температура спікання порошків, °С	Поруватість, P, %
1	900	1450	29
2	900	1400	23
3	700	1450	18
4	700	1400	12

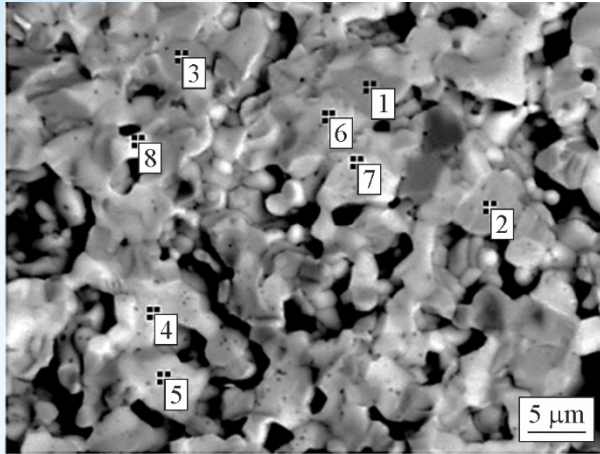


Мікрофотографії порошку складу $50\%(ZrO_2 - 8\text{мол}\%Y_2O_3 - 2\text{ваг}\%Al_2O_3) + 50\%(NiO+5\text{ваг}\%CuO)$, прожареного при 700 °C (а) і 900 °C (б)

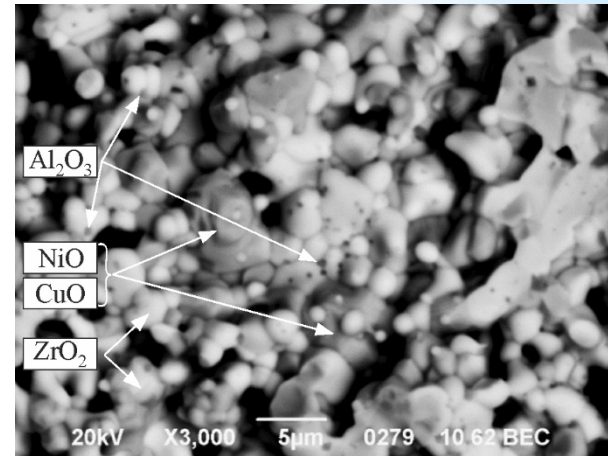


Дифрактограми матеріалу, отриманого за температури спікання 1400 °C (лінія 1) і 1450 °C (лінія 2)

EDX аналіз анодного матеріалу



а



б

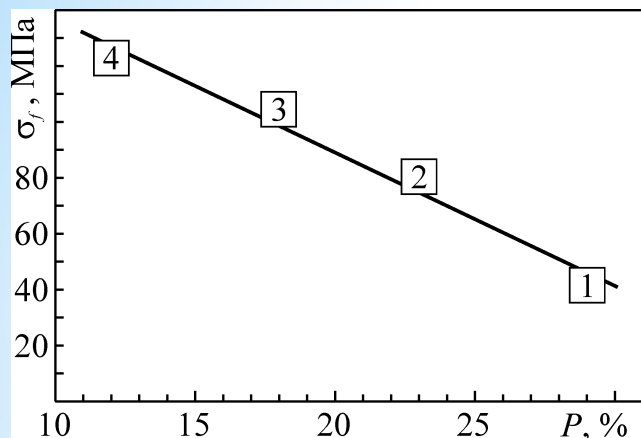
SEM поверхня руйнування під час EDX аналізу досліджуваного матеріалу (а) та локалізація його оксидних фаз (б)

Хімічний склад *) матеріалу (мас.%) за результатами локального EDX аналізу

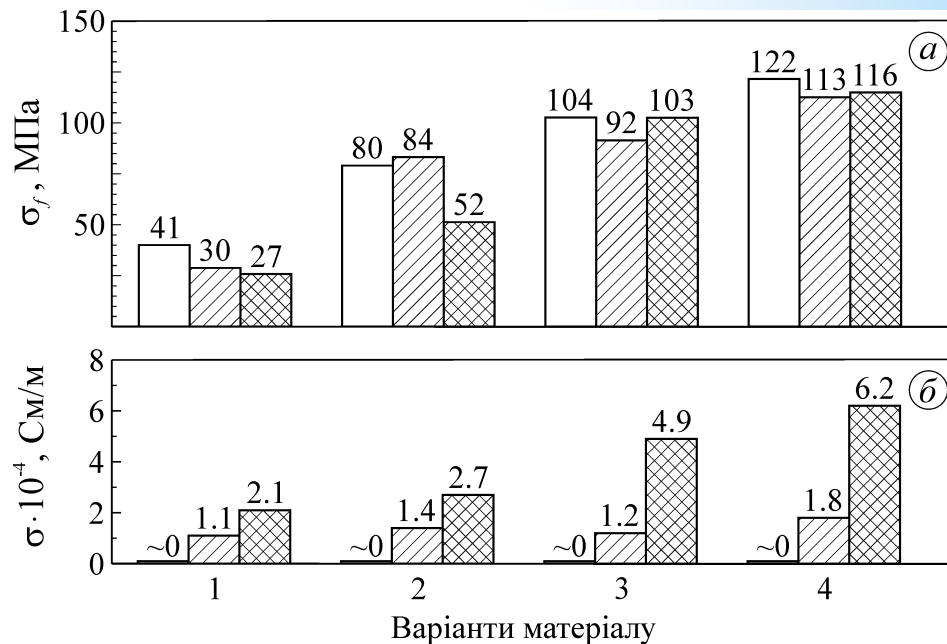
Номер спектра	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	NiO	CuO	HfO ₂
1	0,97	0	0,63	86,64	11,76	0
2	1,83	0,40	0,69	86,34	10,01	0,73
3	3,28	0,42	0,03	85,30	10,60	0,37
4	81,19	11,39	0,63	4,20	0,44	2,16
5	80,97	10,15	1,60	4,78	0,85	1,65
6	80,98	11,09	0,52	5,15	0,74	1,51
7	77,90	11,82	2,19	6,05	1,06	0,97
8	77,52	10,17	0,69	8,41	1,73	1,47

*) Розраховували за вмістом оксидів. Номер спектра відповідає точкам на рисунку.

Фізико-механічні властивості анодних матеріалів системи 50%(ZrO₂ – 8 мол.%Y₂O₃ – 2 мас.% Al₂O₃) + 50%(NiO – 5 мас.% CuO)



Залежність міцності матеріалу варіантів 1–4 від їх поруватості. Експериментальні дані відображені символами, а апроксимована функція – суцільною лінією.



Міцність σ_f (а) і питома електропровідність σ (б) досліджуваної кераміки варіантів 1–4 у вихідному стані (білі стовпці) та кермету після відновлення у сумішах Ag–5%Н₂ (заштриховані) і N₂–10%Н₂–5%СО₂ (перехресно заштриховані)

В И С Н О В К И

1. Показано, що кераміка 8YSZ–NiO, отримана за технологією стрічкового лиття, є перспективнішою для виготовлення анодів-підкладок ТОПК порівняно з отриманою спіканням порошків. Вона має дрібніше зерно і одноріднішу структуру, що зумовлює підвищення її міцності на 63%. Виявлено, що після однократного відновлення такої кераміки у суміші $N_2-10\%H_2-5\%CO_2$ наявність двоокису вуглецю у воденьвмісному середовищі обумовлює зниження міцності на 15% порівняно з керметом 8YSZ–Ni, відновленим у суміші $Ar-5\%H_2$. Це пов'язано з осадженням вуглецю на міжфазних межах ZrO_2-Ni . При цьому електропровідність кермету зростає на 30%.

2. Оптимізовано технологічні режими одержання кераміки складу $50\%(ZrO_2 - 8 \text{ мол.}\% Y_2O_3 - 2 \text{ мас.}\% Al_2O_3) + 50\%(NiO - 5 \text{ мас.}\% CuO)$ за температурою прожарювання порошків ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) та їх спікання ($1400 \text{ }^\circ\text{C}$), що дозволило отримати дрібнозернисту структуру та підвищену міцність і електропровідність відповідного кермету. Після відновлення у газовій суміші $N_2-10\%H_2-5\%CO_2$ він не втрачає свої фізико-механічні властивості порівняно з вихідним станом, проте потребує подальшого підвищення міцності та електропровідності для застосування в якості анодного матеріалу ТОПК, які працюють, наприклад, на синтез-газі.

ПУБЛІКАЦІЇ 2020 р.

1. Б.Д. Василів, В.Я. Подгурська, О.П. Остащ, І.О. Полішко, Є.М. Бродніковський, С.Е. Іванченко, О.Д. Васильєв. Вплив робочого середовища паливних комірок на структуру і фізико-механічні характеристики матеріалів кераміки системи $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$ // **Фіз.-хім. механіка матеріалів**, 2020. – 56, № 1. – С. 21–26.
2. V.Podhurska, D.Brodnikovskiy, B.Vasyliv, M.Gadzyra, Tkachenko S., Ladislav Čelko L., Ostash O., Brodnikovska I., Brodnikovskiy Y., Vasylyev O. Ti–Si–C in-situ composite as a potential material for lightweight SOFC interconnects // 5th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry in Ukraine “Promising Materials and Processes in Applied Electrochemistry”, October 21, 2020, Kiev, Ukraine.
3. B. Vasyliv, V. Podhurska. Development of the concept of a spheroidal shape anode for a solid oxide fuel cell // In: Ikhmayies S.(eds) **Advances in Energy Materials. Advances in Material Research and Technology**. Springer, Cham. – 2020. – P. 77–103. https://doi.org/10.1007/978-3-030-50108-2_4
4. B.D. Vasyliv, V.Ya. Podhurska, O.P. Ostash. Some reasons of the degradation of a fine-grained YSZ–NiO anode material during intense reduction and reoxidation // **International Research and Practice Conference: Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2020)**. – Lviv, Ukraine, August 26-29, 2020. – P. 307.
5. О.П. Остащ, Т.О. Пріхна, О.С. Купрін, В.Я. Подгурська, В.Б. Свердун, Б.Д.Василів. **Патент України №121831**. Спосіб виготовлення тонкостінних з'єднувальних елементів твердооксидних паливних комірок / Опубл. 27.07.20, Бюл. № 14.
6. О.П. Остащ, Б.Д. Василів, В.Я. Подгурська, О.Д. Васильєв, Є.М.Бродніковський, І.О. Полішко, І.А. Даніленко, А.В. Шило, Т.О. Пріхна, В.Б.Свердун. Дослідження закономірностей впливу однократного відновлення у водні та сумішах ($95\%Ar+5\%H_2$), ($85\%N_2+10\%H_2+5\%CO_2$) і ($40\%CH_4+60\%CO_2$) на міцність і електропровідність керамік систем $ZrO_2-Y_2O_3-NiO$ та $ZrO_2-Y_2O_3-NiO-CuO-Al_2O_3$ різного хімічного складу. Дослідження впливу технологічного середовища ТОПК на жароміцність та електропровідність з'єднувальних елементів з функціональними покриттями на основі МАХ-фаз титану структурних модифікацій 312 і 211 // **Водень і паливні комірки в системах автономного енергозабезпечення**. Тези доповід. – Київ: грудень 2020 р.



**Фізико-механічний
інститут
ім. Г.В. Карпенка НАН
України**

Дякуємо за увагу

**H.Karpenko Physico-
Mechanical Institute,
NASU,
5 Naukova str., 79060
Lviv,
Ukraine**

Thank you for attention