

УДК 621.352.6

КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ NiO И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ В КОМПОЗИЦИОННЫХ АНОДАХ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: ОЦЕНКА МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА¹

© 2016 г. Д. А. Агарков*, И. Н. Бурмистров, Ф. М. Цыбров, И. И. Тартаковский,
В. В. Хартон, С. И. Бредихин

ФГБУН Институт физики твердого тела РАН
142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2, Россия

*e-mail: agarkov@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 17.07.2015 г.

Исследована кинетика восстановления и морфологических изменений никеля в Ni–10Sc1CeSZ композиционных анодах среднетемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) методами спектроскопии комбинационного рассеяния света с помощью применения оптически прозрачных монокристаллических мембран твердого электролита, а также методом термогравиметрического анализа. Показано, что первый цикл восстановления существенно отличается от всех последующих, что связано с морфологическими изменениями зерен никеля, происходящими во время первого восстановления. Предложена общая схема прохождения процесса при исследовании модельных элементов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также в случае термогравиметрического анализа порошков, которая объясняет причины значительных отличий полного времени процесса, полученного разными методами. Результаты работы могут быть использованы для оптимизации режима начального восстановления анодного электрода ТОТЭ.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент, среднетемпературные ТОТЭ, анод, рамановская спектроскопия, циклирование, термогравиметрия

DOI: 10.7868/S0424857016070021

ВВЕДЕНИЕ

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) – перспективные электрохимические устройства, напрямую преобразующие химическую энергию топлива в электроэнергию и тепловую энергию. Для повышения срока службы электрогенераторов на базе ТОТЭ необходимо снижать рабочую температуру элементов [1–3]. При понижении рабочей температуры ТОТЭ до 500–800°C требуются новые электродные материалы, обеспечивающие эффективную работу в данном температурном диапазоне. Перспективными катодными материалами для среднетемпературных ТОТЭ являются материалы семейства кобальтита–феррита лантана–стронция (LSCF) [4–6]. Они сохраняют высокие значения проводимости, стабильны в контакте с материалами твердого электролита, а также имеют близкий к ним коэффициент

теплового расширения. При этом традиционный анодный материал на основе Ni–YSZ (92 мол. % ZrO₂ + 8 мол. % Y₂O₃) кермета [7–9] остается одним из наиболее вероятных вариантов и в случае понижения рабочей температуры ТОТЭ, поскольку проводимость других известных анодных материалов существенно ниже, а помимо этого в них по-прежнему используются добавки на основе металлов, таких как никель и железо [10–12].

При переходе к среднетемпературным ТОТЭ важно исследовать кинетику первоначального восстановления анодного электрода при выходе элемента на рабочий режим, поскольку при пониженных температурах этот процесс может занимать существенное время, вплоть до десятков часов. В текущей работе приводятся оценки кинетики восстановления анодного электрода при температуре 500°C с помощью метода in-situ спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также с помощью термогравиметрического анализа, проведенного в восстановительной атмосфере.

¹ Публикуется по материалам III Всероссийской конференции “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Черноголовка, 2015.

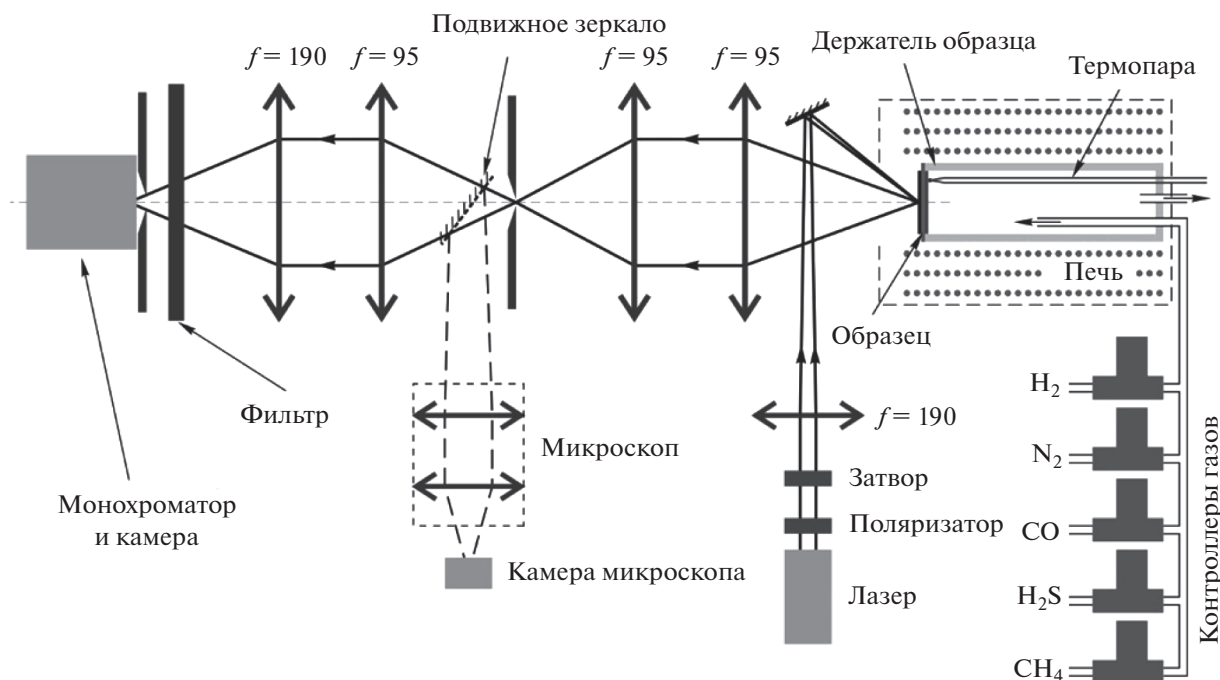


Рис. 1. Схема исследовательской установки для in-situ исследования электродных процессов методом комбинационного рассеяния света.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для исследований электродных процессов in-situ методом комбинационного рассеяния света была подробно описана ранее [13]. Общая схема представлена на рис. 1.

Установка состоит из газо-температурного стенда, обеспечивающего контроль рабочей температуры и состава газовых смесей, специального держателя для образцов, а также оптической схемы для регистрации оптического излучения при исследованиях методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Газо-температурный стенд состоит из контроллеров газового потока производства Bronkhorst (Нидерланды), а также высокотемпературной печи, изготовленной в ИФТТ РАН. Газовая система обеспечивает подачу в топливную камеру водорода, азота, монооксида углерода, сероводорода и метана с максимальным потоком каждого из компонентов в 100 мл/мин. Высокотемпературная печь обеспечивает контроль рабочей температуры до 1000°C и скорость нагрева до $400^\circ\text{C}/\text{ч}$.

Специальный держатель для образцов представляет собой трубку из монокристаллического сапфира, на торец которой закрепляется образец с помощью герметизирующего стекла, а также пружинного механического прижима. На трубке закреплены платиновые провода для измерений двухэлектродным четырехконтактным методом и две термопары для контроля температуры внутри топливной камеры и снаружи трубки в непосредственной близости от образца.

Оптическая система состоит из подсистемы лазерной накачки на базе фокусируемой собирающей линзой лазера мощностью 30 мВт с длиной волны 532 нм, а также системы регистрации рассеянного излучения. Система регистрации построена на базе пары собирающих линз, фокусирующих изображение интересующей области на образце на скрещенную оптическую щель для передачи с помощью подвижного зеркала на CCD-камеру, закрепленную на оптическом микроскопе. При удалении подвижного зеркала изображение интересующей области с помощью второй пары собирающих линз передается на оптическую щель монохроматора МДР-12 производства Ломо (Россия) с последующей регистрацией с помощью CCD-камеры производства Princeton Instruments (США).

Образцы ТОТЭ для электрохимических исследований были изготовлены на основе монокристаллических мембран состава $10\text{Sc}1\text{YSZ}$ (89 мол. % ZrO_2 + 10 мол. % Sc_2O_3 + 1 мол. % Y_2O_3) производства ИОФ РАН [14, 15]. Кристаллы твердого электролита были изготовлены методом высокочастотного нагрева в холодном тигле. Далее из них в ИФТТ РАН были изготовлены диски диаметром 21 мм толщиной 250 и 500 мкм. Ранее докладывались результаты исследований электрических свойств монокристаллических мембран [16]. При 850°C ионная проводимость мембран превышает $0.12 \text{ См}/\text{см}$, что гарантирует качество ТОТЭ, изготовленных на их основе.

Анодный электрод наносился на мембраны твердого электролита методом трафаретной печати [17]. В качестве исходного соединения использовался порошок оксида никеля производства Sigma-Aldrich (США). Ранее были опубликованы результаты работ по оптимизации предварительной подготовки оксида никеля для изготовления композиционных анодов ТОТЭ [18]. В соответствии с результатами данных работ порошок проходил предварительный отжиг при температуре 650°C для дегидратации и удаления сверхстехиометрического кислорода из аморфной оболочки частиц, имеющих микроструктуру “ядро–оболочка”. После этого порошок смешивался с анионным проводником 10Sc1CeSZ (89 мол. % ZrO_2 + 10 мол. % Sc_2O_3 + 1 мол. % CeO_2) производства ДККК (Япония) в соотношении NiO/10Sc1CeSZ = 40/60% массы. Навеска проходила перемол в циркониевой чашке планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 5 classic line производства Fritsch (Германия) с использованием циркониевых шаров диаметром 3 мм, в качестве среды для помола выступала смесь толуола/бутанола/диэтиладипината с соотношением по объему 70/30/2 с добавлением диаминопропана, выступающего в роли поверхностно-активного вещества, в количестве 3% массы смеси порошков. После перемолы смесь порошков высушивали при температуре 130°C и смешивали с двухкомпонентным органическим связующим Heraeus V006-A производства Heraeus (Германия) в соотношении 1 : 0.4. Соотношение сухое вещество/связующее было оптимизировано ранее [19]. Полученная паста наносилась на мембраны методом трафаретной печати с использованием станка Ekra Mat S45 производства Ekra (Германия) через трафареты с плотностью плетения 32 нити на 1 см производства А-дизайн (Россия). После нанесения образцы сушились в шкафу при температуре 130°C и проходили высокотемпературный отжиг в печи НТС 40/16 производства Nabertherm (Германия) при температуре 1250°C в течение 2 ч.

Морфологию композиционных порошков до и после серии восстановлений и окислений, а также микроструктуру монокристаллических мембран и электродных слоев исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с полевым эмитирующим катодом LEO Supra 50VP, прибор оборудован системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy+.

Термогравиметрические исследования композиционных анодных порошков по программам, включающим серию восстановлений и окислений при различных температурах, проводились с помощью термогравиметрического анализатора Setaram Setsys EVO 16/18 производства Setaram (Франция) с модулями термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа для исследования температурной зависимости

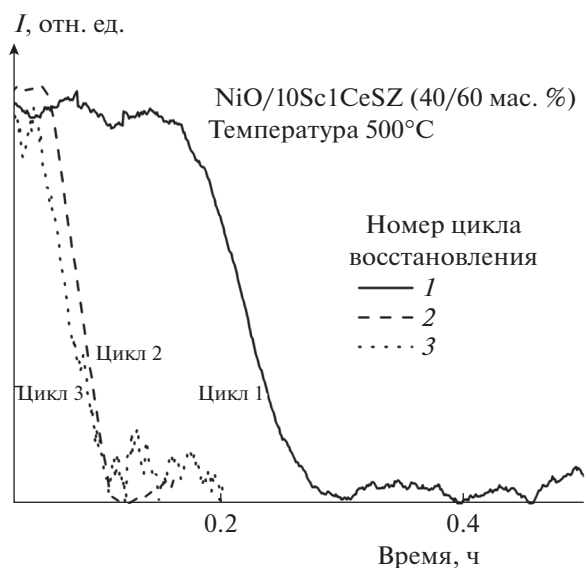


Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы 615 см^{-1} в спектре комбинационного рассеяния света от времени в ходе циклов восстановления анодного электрода.

массы и теплового потока соответственно. Прибор оснащен газовой системой с контроллерами расхода, позволяющей проводить измерения в атмосферах кислорода, воздуха, аргона, технической смеси аргона и водорода (4% водорода), углекислого газа, а также в вакууме.

Электрохимические исследования модельных ТОТЭ проводили с помощью газо-температурного стенда и специального держателя для образцов, подробно описанных в работах [19, 20]. В качестве модельных ТОТЭ использовались образцы электролит-поддерживающей конструкции на базе керамических мембран твердого электролита 8YSZ (92 мол. % ZrO_2 + 8 мол. % Y_2O_3) с анодным электродом на основе кермета NiO/8YSZ = 40/60% массы [21, 22], а также образцы на основе монокристаллической мембраны состава 10Sc1YSZ и двухслойным анодным электродом, состоящим из функционального (NiO/10Sc1CeSZ = 40/60% массы) и токоъемного (NiO/10Sc1CeSZ = 60/40% массы) подслоев.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изготовленный анодный электрод был восстановлен при температуре 500°C в смеси водорода и азота с парциальными давлениями компонентов по 0.5 атм. После этого он был окислен в воздушной атмосфере при температуре 900°C. Восстановление и окисление были повторены в течение 3 раз. В процессе восстановления фиксировалась эволюция спектра комбинационного рассеяния света, полученного от участка на интерфейсе анодный электрод–твердый электролит. На рис. 2 представлены зависимости интенсивности

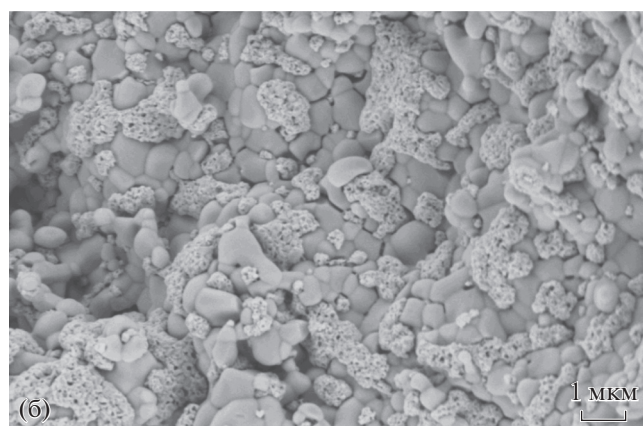
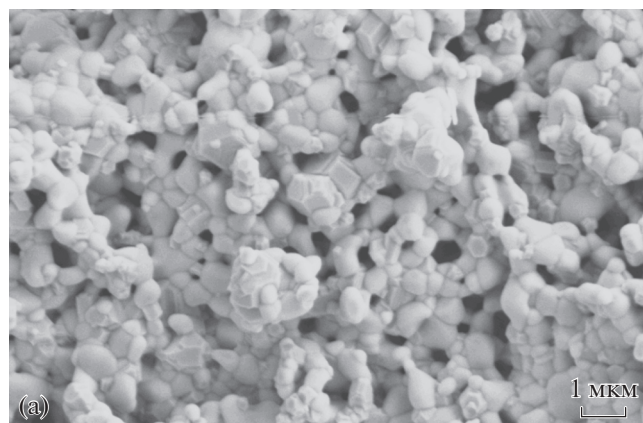


Рис. 3. СЭМ-изображения композиционного анодного порошка до (а) и после серии восстановлений и окислений (б).

ности линии 615 см^{-1} от времени для трех циклов восстановления анодного электрода.

Начальный высокий уровень интенсивности связан со стадией процесса, когда спектр комбинационного рассеяния света соответствует оксиду никеля, а конечный низкий уровень — полному восстановлению оксида никеля до металлического никеля. Из рис. 2 видно, что первый цикл восстановления кардинально отличается от двух последующих. Для первой зависимости существенно отличается как начальная задержка до начала процесса восстановления, так и общая скорость процесса. Начальная задержка для первого восстановления существенно больше (0.2 ч по сравнению с 0.05 ч для второго восстановления), а общая продолжительность процесса — выше (около 0.1 ч по сравнению с 0.05 ч для второго и третьего). Было выдвинуто предположение, что оба эти изменения связаны с существенными изменениями морфологии частиц оксида никеля, входящих в состав анодного электрода модельных ТОГЭ.

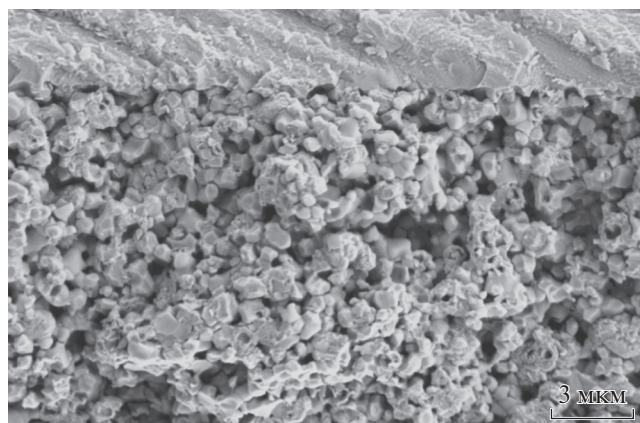


Рис. 4. СЭМ-изображения анодного электрода ТОГЭ в контакте с монокристаллической мембраной твердого электролита после серии восстановлений и окислений.

Для проверки этого предположения были изготовлены композиционные порошки аналогичного состава, прошедшие через ту же программу восстановлений и окислений в камере термogrавиметрического анализатора. Порошки были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Исходное и конечное изображение показаны на рис. 3.

Из рис. 3а и 3б видно, что размеры зерен NiO и $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$ в исходном порошке сравнимы и составляют около 0.3–0.5 мкм. После серии восстановлений и окислений размер частиц твердого электролита не изменился, а размер частиц оксида никеля в свою очередь существенно упал до значения около 50–100 нм.

СЭМ-изображение (рис. 4) анодного электрода ТОГЭ после электрохимических испытаний, совмещенных с исследованиями методом комбинационного рассеяния света, подтверждают предположение о механизме снижения времени восстановления.

Из рис. 4 видно, что размер зерен оксида никеля, входящих в состав композиционного анода существенно ниже, чем размер зерен твердого электролита $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$, хотя при изготовлении композиционного порошка использовались зерна сравнимого размера.

Аналогичные исследования окислительно-восстановительного циклирования были проведены с композиционным порошком в камере термogrавиметрического анализатора. Зависимости массы навески от времени для первых трех восстановлений представлены на рис. 5.

Видно, что метод ТГА качественно подтверждает результаты исследований методом комби-

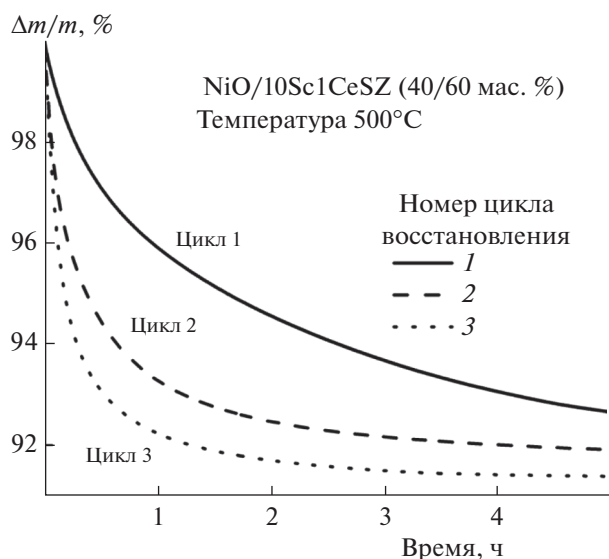


Рис. 5. Результаты термогравиметрического анализа композиционного анодного порошка в зависимости от номера восстановления.

национного рассеяния света. Первое восстановление проходит за существенно большее время, чем последующие. При этом следует отметить, что при измерениях с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света процесс занимает около 0.05 ч для второго и последующих циклов, а при исследованиях методом комбинационного рассеяния света — не менее 2–3 ч.

Качественно процесс восстановления в случае исследований методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и термогравиметрического анализа порошка показан на рис. 6.

В случае использования рамановской спектроскопии сигнал регистрируется с узкой области интерфейса анодный электрод–электролит. Именно с этим связана задержка, присутствующая на всех зависимостях интенсивность–время: она требуется для того, чтобы фронт восстановления дошел от внешней границы электрода до интерфейса анод–электролит. С этих же позиций представляется возможным объяснить разное время, требуемое для прохождения полного цикла восстановления. В случае использования термогравиметрического анализа исследуется процесс полного восстановления всего образца, а в случае измерений методом спектроскопии комбинационного рассеяния света — только восстановление небольшой приграничной области, на цикл восстановления которой требуется гораздо меньшее время.

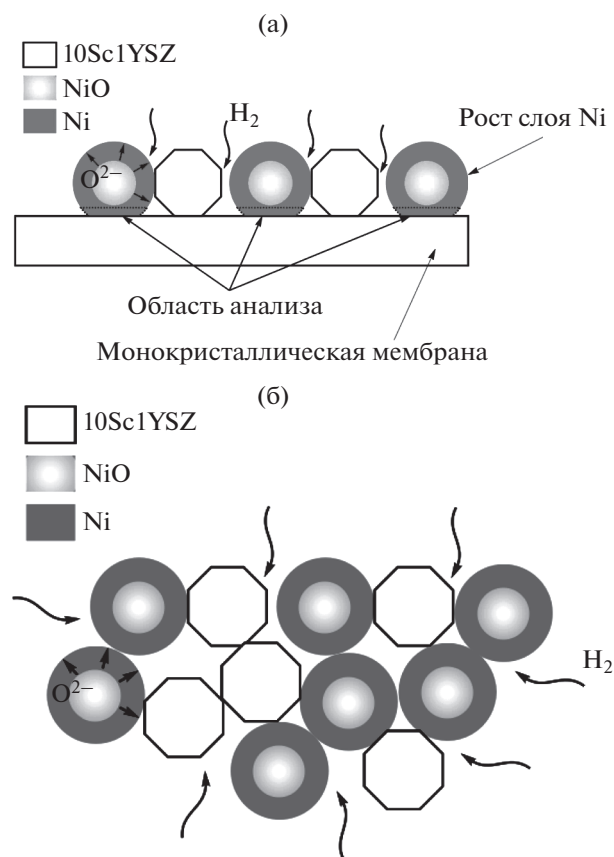


Рис. 6. Схематическое изображение процесса восстановления композиционного анода ТОТЭ при исследованиях методом комбинационного рассеяния света (а) и при термогравиметрическом анализе (б).

На рис. 7а показаны зависимости напряжения на модельном ТОТЭ от времени для случая начального восстановления элемента при температуре 900°C, а на рис. 7б — зависимости напряжения от времени для первого и второго цикла восстановления анодного электрода.

Из рис. 7а видно, что первый цикл восстановления может занимать существенное время, напряжение превышает уровень 1.1 В за 1–2 ч при температуре 900°C. При переходе к среднетемпературным ТОТЭ время начального восстановления существенно увеличится за счет замедления кинетики восстановления оксида никеля.

Из зависимостей, представленных на рис. 7б, видно, что кинетика восстановления анодного электрода существенно зависит от номера цикла восстановления. При первом цикле для преодоления уровня 1.05 В требуется около 0.5 ч, а при втором — около 0.25 ч. Таким образом, результаты исследования кинетики восстановления оксида никеля могут быть использованы для оптимизации

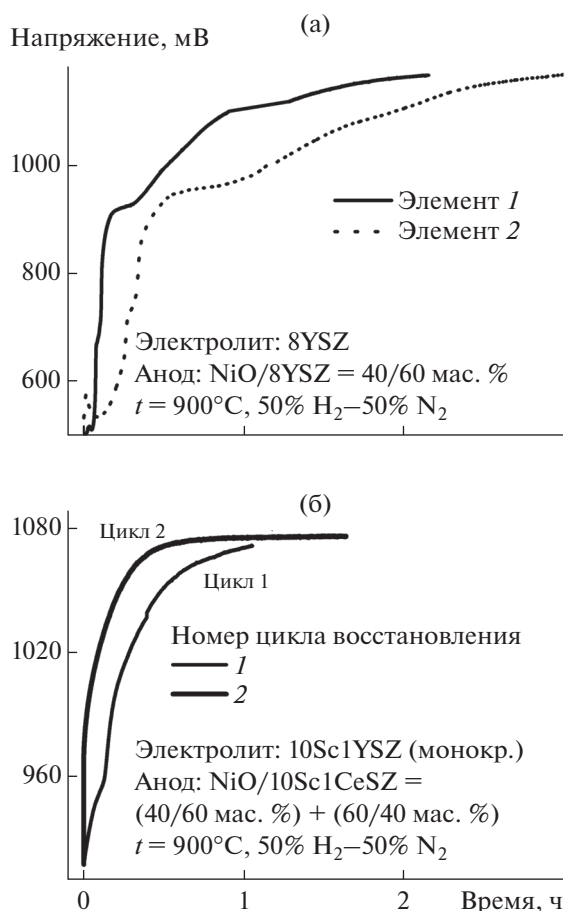


Рис. 7. Зависимость напряжения на модельных ТОТЭ во время начального восстановления композиционного анодного электрода (а), а также зависимости напряжения для первого и второго циклов восстановления (б).

ции начального режима восстановления анодного электрода ТОТЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследована кинетика восстановления и морфологические изменения зерен никеля в композиционных анодах ТОТЭ. При исследованиях методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и термогравиметрического анализа было показано, что первый цикл восстановления существенно отличается от последующих как начальной задержкой, так и общим временем прохождения процесса. Исследования методом СЭМ показали, что эти изменения связаны с кардинальным морфологическим перестроением, проходящим во время первого цикла восстановления: размер зерна оксида никеля существенно снижается по сравнению с исходным.

Общая схема прохождения процесса в случае исследования модельных элементов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, а также в случае термогравиметрического анализа порошков демонстрирует причины существенного отличия полного времени процесса, полученного разными методами.

Результаты исследования кинетики восстановления оксида никеля, входящего в состав композиционных анодов ТОТЭ, могут быть использованы для оптимизации режима начального восстановления анодного электрода при выходе модельных среднетемпературных ТОТЭ на рабочие условия.

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства Российской Федерации № 14.В25.31.0018 “Новые материалы и технологии твердооксидных топливных элементов, керамических мембран и высокотемпературных электролизеров газов”, грантов РФФИ 14-29-04031 и 13-03-12408.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wachsman E.D., Lee K.T.* // Science. 2011. V. 334. P. 935.
2. *Huijsman J.P.P., van Berkel F.P.F., Christie G.M.* // J. Power Sources. 1998. V. 71. P. 107.
3. *Dusastre V., Kilner J.A.* // Solid State Ionics. 1999. V. 126. P. 163.
4. *Fu C., Sun K., Zhang N., Chen X., Zhou D.* // Electrochim. Acta. 2007. V. 52. P. 4589.
5. *Nielsen J., Jacobsen T., Wandel M.* // Electrochim. Acta. 2011. V. 56. P. 7963.
6. *Rembelski D., Viricelle J.P., Combemale L., Rieu M.* // Fuel Cells. 2012. V. 12. P. 256.
7. *Hecht E.S., Gupta G.K., Zhu H., Dean A.M., Kee R.J., Maier L., Deutschmann O.* // Appl. Catal. A. 2005. V. 295. P. 40.
8. *Lee J.-H., Moon H., Lee H.-W., Kim J., Kim J.-D., Yoon K.-H.* // Solid State Ionics. 2002. V. 148. P. 15.
9. *Koide H., Someya Y., Yoshida T., Maruyama T.* // Solid State Ionics. 2000. V. 132. P. 253.
10. *Ishihara T., Yan J., Shinagawa M., Matsumoto H.* // Electrochim. Acta. 2006. V. 52. P. 1645.
11. *Ju Y.-W., Eto H., Inagaki T., Ida S., Ishihara T.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 6294.
12. *Ju Y.-W., Ida S., Inagaki T., Ishihara T.* // J. Power Sources. 2011. V. 196. P. 6062.
13. *Agarkov D.A., Burmistrov I.N., Tsybrov F.M., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I., Kveder V.V.* // ECST. 2015. V. 68. P. 2093.
14. *Borik M.A., Lomonova E.E., Osiko V.V., Panov V.A., Porodnikov O.E., Vishnyakova M.A., Koron'ko Yu.K.* // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. P. e2173.
15. *Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М., Тамаринцев В.М.* // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 385.

- [*Aleksandrov V.I., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Tatarintsev V.M.* // Russ. Chem. Rev. 1978. V. 47. P. 213.]
16. *Артемов В.Г., Курицына И.Е., Лебедев С.П., Командин Г.А. Карпалов П.О., Спектор И.Е., Хартон В.В., Бредихин С.И., Волков А.А.* // Электрохимия. 2014. Т. 50. С. 768. [*Artemov V.G., Kuritsyna I.E., Lebedev S.P., Komandin G.A., Karpalov P.O., Spektor I.E., Kharton V.V., Bredikhin S.I., Volkov A.A.* // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. P. 690.]
 17. *Burmistrov I., Agarkov D., Bredikhin S., Nepochatov Yu., Tiunova O., Zadorozhnaya O.* // ECST. 2013. V. 57. P. 917.
 18. *Burmistrov I.N., Agarkov D.A., Tartakovskii I.I., Kharton V.V., Bredikhin S.I.* // ECST. 2015. V. 68. P. 1265.
 19. *Агарков Д.А.* // Дис. магистра. Черноголовка: ИФТТ РАН, 2013.
 20. *Бурмистров И.Н.* // Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ИФТТ РАН, 2011.
 21. *Burmistrov I., Drozhzhin O., Istomin S., Sinitsyn V., Antipov E., Bredikhin S.* // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. P. B1212.
 22. *Burmistrov I., Bredikhin S.* // ECST. 2009. V. 25. P. 2793.