

УДК 544.63:546.74

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЕВОГО КЕРМЕТА

Белоусов Е.М., Вылков А.И.

ФГБУН Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, e-mail: djoni260490@yandex.ru

Циклический процесс окисления и восстановления никелевого кермета, как анодного материала для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), приводит к увеличению поляризационного сопротивления и изменению его прочностных характеристик. В работе проведены исследования изменения линейных размеров образцов никелевого кермета в окислительной и восстановительной атмосферах. Материалы были приготовлены тремя способами. Первый способ – прокатка смеси порошков никеля и YSZ с пластификатором. Второй и третий способы заключались в изготовлении жесткой пористой керамической матрицы с последующим пропитыванием солями никеля и термообработкой в печи при 900 °С. В одном случае матрицу готовили путем прессования порошка с порообразователем, а в другом случае – с помощью плазменного напыления. Исследование поведения образцов в окислительных и восстановительных условиях было проведено при помощи дилатометра Netzsch DIL 402C. При температуре 900 °С атмосферу периодически меняли с воздушной на восстановительную (50 об. % H₂ и 50 об. % Ar) и регистрировали изменение линейных размеров образцов. Было обнаружено, что образец, приготовленный первым способом, увеличивался в процессе и восстановления и окисления. После третьего цикла образец деформировался под действием усилия штока дилатометра. По-видимому, при таком циклировании механические свойства образца ухудшались. Материалы, полученные вторым и третьим способом, сохранили свои линейные размеры, что говорит о прочности предварительно созданного керамического каркаса и устойчивости образцов при окислительно-восстановительном циклировании. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что первый способ изготовления несущего анода менее перспективен, поскольку может привести к потере газоплотности тонкопленочного электролита и к потере прочности всего ТОТЭ.

Ключевые слова: топливные элементы, никелевый кермет, анодный материал, электрод

DILATOMETRY STUDY OF NICKEL CERMET OXIDATION AND REDUCTION

Belousov E.M., Vylkov A.I.

Institute of High-Temperature Electrochemistry UB of RAS, Ekaterinburg, e-mail: djoni260490@yandex.ru

The samples investigated here were prepared in three ways. The first sample is obtained by mixing powders NiO and YSZ. Plasticizer was added to the powder mixture and then the plastic substance was rolled. The second and the third sample are prepared by nickel-plating of ceramic YSZ matrixes. The difference between the second and third methods is the following. The ceramic YSZ matrix of the second sample is obtained by pressing YSZ powder. The ceramic YSZ matrix of the third sample is obtained by plasma spraying method. The study of the sample was carried out using the Netzsch DIL 402C dilatometer. The samples are heated in air. Air is replaced by reducing atmosphere (50 vol. % H₂ and 50 vol. % Ar) after the temperature reached 900 °С. The reducing atmosphere is replaced by air after the completion of the reduction process. It is found that the first sample linear dimension increases during both the reduction and oxidation processes. After the third cycle, the first sample is deformed under the pressing force of the dilatometer rod. The linear dimensions of second and third samples are not changed during the cycle reduction/oxidation process. It can be concluded that the first sample cannot be used as a supporting anode because it can lead to loss of strength of the whole SOFC. However, the second and the third sample can be used as a supporting anode in solid oxide fuel cell.

Keywords: fuel cell, electrode, SOFC, nickel cermet

Никелевый кермет широко используется в качестве основного компонента анодного материала в ТОТЭ, потому что он обладает хорошими каталитическими свойствами и химической стабильностью в восстановительной атмосфере. Так же существенным преимуществом этого материала являются его близкие значения коэффициента термического расширения (КТР) к значениям электролитного материала на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (YSZ). Следовательно, добавляя к никелю (Ni) электролитный материал, можно получить очень хорошее согласование КТР анодно-

го материала и электролита. Оксид никеля (NiO) используется для приготовления анодного кермета, чтобы предотвратить изменение микроструктуры анода во время спекания на воздухе. Использование Ni вместо NiO приведет к увеличению объема во время окисления образца. Использование восстановительной атмосферы во время совместного припекания анода и катода неприемлемо, так как катодные материалы в восстановительной атмосфере нестабильны и необратимо разлагаются. В режиме работы топливного элемента NiO восстанавливается до Ni в восстановительной атмосфере. Это восстановление

ведет к уменьшению объема анодного материала. В случае нарушения подачи топлива анодное пространство заполняется воздухом и происходит обратный процесс окисления анодного материала. В данной статье представлено исследование влияния циклов восстановления и окисления образца на изменение линейных размеров несущих никель-керметных анодов, полученных тремя различными способами. Во втором способе было использовано плазменное напыление. Технологиям изготовления ТОТЭ, основанным на плазменном напылении, посвящено большое количество работ, например обзоры [1, 2], что подчеркивает актуальность данной работы. Кроме того, способ приготовления несущего анода со стратегией первоначального формирования керамического каркаса с последующим никелированием, то есть аналогичной стратегии второму и третьему способу данной работы, описан в [3].

Материалы и методы исследования

Исследуемые образцы были приготовлены тремя способами.

Первый способ заключался в приготовлении из смеси порошков 45 мас. % NiO (ч.д.а.) и 55 мас. % YSZ (ч.д.а.) методом прокатки с применением пластификатора (дибутилфталат и каучук). Полученный лист толщиной 1,35 мм был спечен при температуре 1450 °С в течение 2 часов на воздухе. Из полученного листа был выпилен брусок размерами 24,16 x 5,60 x 1,35 мм. Пористость образца составила 50%. Пористость оценивалась отношением средней плотности образца к истинной плотности смеси порошков NiO и YSZ.

Второй способ заключался в приготовлении пористой керамической основы YSZ методом плазменного напыления с последующим никелированием этой основы.

Третий способ заключался в приготовлении пористой керамической основы методом прессования порошка YSZ с порообразователем и спекания с последующим никелированием.

Образцы, приготовленные вторым и третьим способом, имели форму цилиндра высотой 10 мм и диаметром 5,6 мм. Пористость образцов, приготовленных вторым и третьим способом, составила 50%.

Исследование окисления и восстановления образцов было проведено с использованием дилатометра Netzsch DIL 402С. Диапазон измерений был выбран 5000 мкм. Разрешение в данном диапазоне составило 1,25 нм. Это значит, что погрешность измерения образцов длиной от 10 до 25 мм составила от $1,3 \times 10^{-5}$ до 5×10^{-6} %. Стандартная система подачи газов в дилатометр, которая изначально не предназначена для смены окислительных и восстановительных атмосфер непосредственно в нагретом дилатометре, была доработана для обеспечения безопасной смены данных атмосфер.

Образец № 1 нагревали на воздухе. При достижении температуры 900 °С воздушную атмосферу сначала заменили на инертную (аргон), а потом на восстановительную (50 об. % H₂ и 50 об. % Ar). После завершения процесса восстановления эту атмосферу заменили сначала аргоном, а уже потом воздухом. После завершения окисления образец был охлажден до комнатной температуры. Было проведено 3 таких цикла.

Образцы № 2 и 3 нагревали в восстановительной атмосфере (50 об. % H₂ и 50 об. % Ar). При достижении температуры 900 °С эту атмосферу последовательно заменяли аргоном и воздухом. После завершения окисления эту смесь также заменяли сначала аргоном, а потом восстановительной атмосферой. После завершения восстановления образцы № 2 и 3 были охлаждены до комнатной температуры в восстановительной атмосфере.

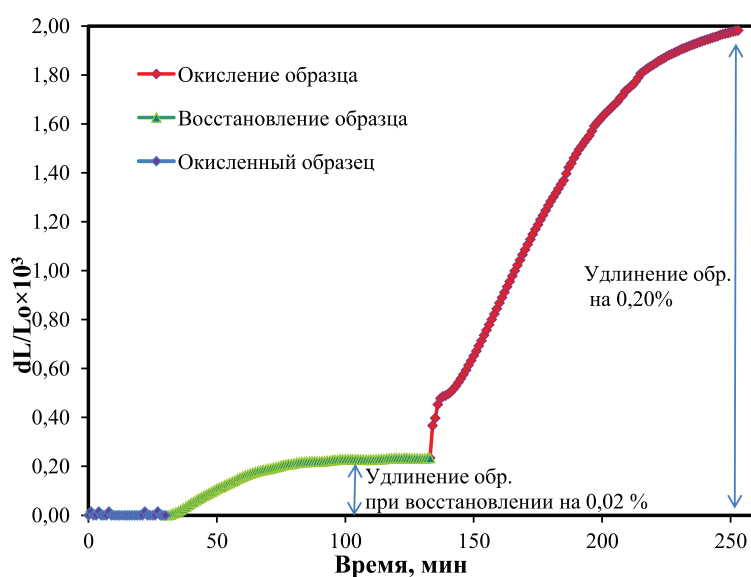


Рис. 1. Относительное изменение длины образца № 1 – первый цикл

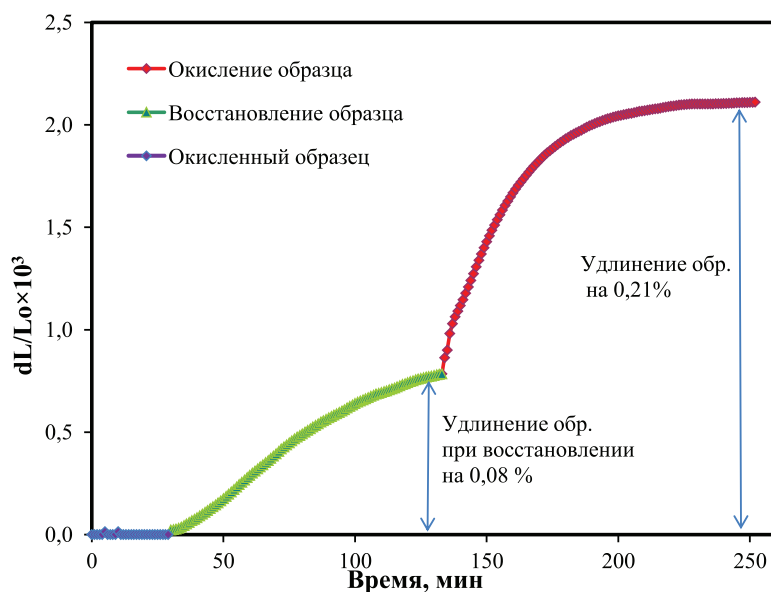


Рис. 2. Относительное изменение длины образца № 1 – второй цикл

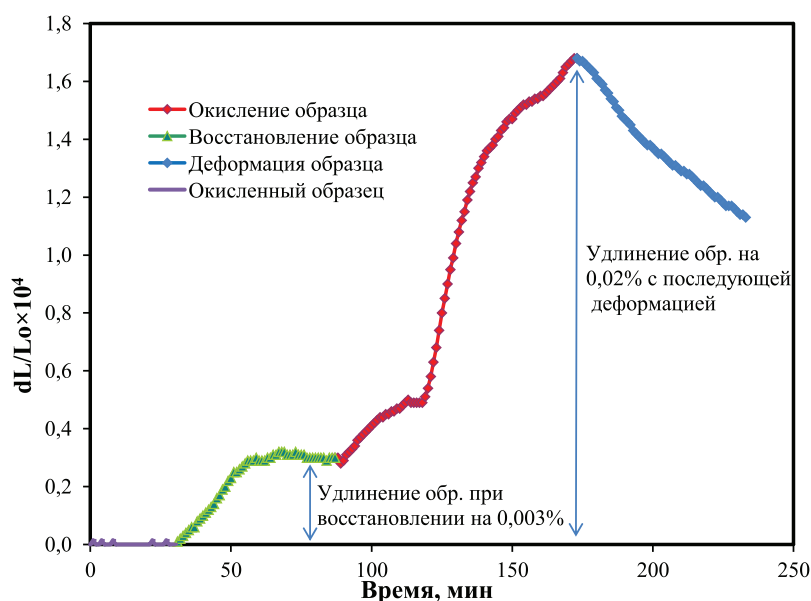


Рис. 3. Относительное изменение длины образца № 1 – третий цикл

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1–3 представлены результаты первого, второго и третьего циклов окисления и восстановления первого образца соответственно.

Как видно из этих рисунков, в процессе и восстановления и окисления длина образца, приготовленного по первому способу, увеличивалась. После первого цикла образец удлинился на 0,20%. После второго

цикла образец удлинился на 0,21%. После третьего цикла образец деформировался под действием усилия штока dilatометра, вследствие этого невозможно было осуществить точное измерение удлинения образца, произошедшего в третьем цикле.

Результаты dilatометрических измерений для образцов № 2 и 3 приведены на рис. 4 и 5 соответственно.

С целью удобства анализа все экспериментально полученные данные были представлены в таблице.

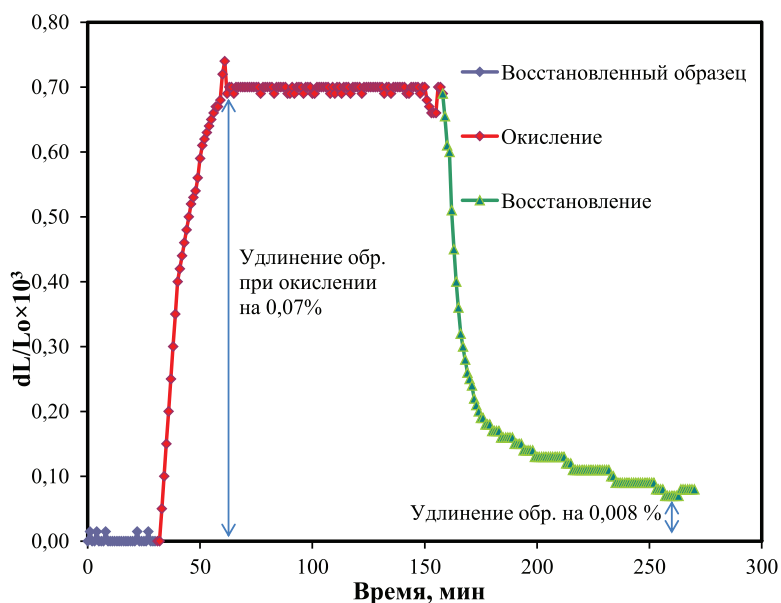


Рис. 4. Относительное изменение длины образца № 2

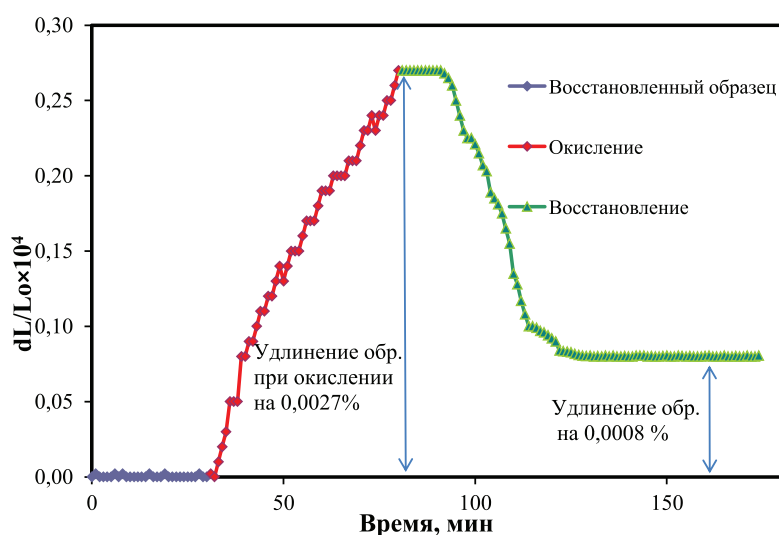


Рис. 5. Относительное изменение длины образца № 3

Результаты дилатометрических исследований образцов № 1–3

№ образца/ № цикла	Относительное изменение длины образца, $dL/L_0, \%$			Примечание
	Восстановление	Окисление	Общее	
1/1	0,02	0,18	0,20	
1/2	0,08	0,13	0,21	
1/3	0,001	>0,02	>0,021	Образец № 1 деформировался после 3-го цикла
1/1–3	0,101	>0,33	>0,431	Суммарное удлинение после 3-х циклов
2/1	-0,062	0,07	0,008	Последовательность операций для образцов № 2 и 3: 1. Окисление 2. Восстановление
3/1	-0,0019	0,0027	0,0008	

Вследствие существенно большего мольного объема оксида никеля II при 900 °C (10,3 см³/моль, рассчитан исходя из молярной массы 74,69 г/моль, плотности 7,45 г/см³ для β-NiO и КТР 13,9 · 10⁻⁶ К⁻¹ [4–6]) по сравнению с металлическим никелем (6,92 см³/моль, исходные данные: 58,69 г/моль, и 8,90 г/см³ и КТР = (–3,810 + 1,633T^{1/3} – 0,1746T^{2/3} + 6,510 · 10⁻³T) 10⁻⁵ К⁻¹ [4, 7]) в результате окисления объем исследуемых образцов и, соответственно, их длины должны увеличиваться, а в результате восстановления – наоборот, уменьшаться. Качественно подобное поведение демонстрируют образцы № 2 и 3. Величины изменений длин данных образцов на порядки ниже, чем те, которые можно было бы ожидать для взаимных превращений NiO в Ni и обратно, как вследствие существенной пористости этих образцов, так и вследствие наличия в их структуре жесткого керамического каркаса.

А образец № 1 демонстрирует иное поведение. Вплоть до окисления в третьем цикле измерений его длина только увеличивалась как в результате окисления, так и в результате восстановления. После третьего цикла было обнаружено, что под действием усилия штока дилатометра этот образец выгнулся. Это объясняет уменьшение его длины во второй части процесса окисления в 3-ем цикле измерений. Причина этой деформации и неожиданного увеличения длины образца № 1 кроется в процессах восстановления. Происходило изменение микроструктуры образца, сопровождающееся увеличением его пористости и ухудшением физико-механических характеристик. Среднее увеличение длины образца № 1 после цикла измерений приблизительно в 18 раз больше соответствующего увеличения длины для образца № 2 и в 180 раз больше, чем для образца № 3.

Следовательно, при запланированном восстановлении несущего анода ТОТЭ при первом запуске батареи ТОТЭ, а также при последующих незапланированных окислениях и восстановлениях анода, которые могут иметь место при эксплуатации батареи ТОТЭ, батарея, имеющая в своей основе анод, приготовленный по первому методу, может разгерметизироваться или даже разрушиться.

Все вышесказанное указывает на то, что методы приготовления ТОТЭ, основанные на формировании жесткого керамического каркаса с последующим его никелированием, являются более перспективными по сравнению с формированием несущего

анода посредством спекания механической смеси порошков NiO и YSZ. Это согласуется с результатами работы [8], в которой было обнаружено, что поляризационное сопротивление никель-керметного анода, приготовленного аналогично первому способу, увеличивалось после каждого цикла окисления-восстановления и после трех циклов суммарно возросло на 18%.

Заключение

Изменение линейного размера образцов во время термоциклирования в окислительной и восстановительной атмосфере показало влияние способа приготовления никелевого кермета на его механическую устойчивость. Можно сделать вывод, что несущий анод, приготовленный из смеси порошков NiO и YSZ, в процессе работы испытывает необратимые деструктивные изменения. Применение такого анода в ТОТЭ является нецелесообразным. В данной работе было продемонстрировано, что прочностные характеристики существенно увеличиваются при создании прочной керамической матрицы YSZ с последующим введением в эту матрицу никеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного гранта (№ 14.Z5031.0001).

Список литературы/References

1. Henne R. Solid oxide fuel cells: a challenge for plasma deposition processes // J. Therm. Spray Technol. – 2007. – № 16. – P. 381–403.
2. Hui R., Wang Z., Kesler O., Rose L., Jankovic J., Yick S., Maric R., Ghosh D. Thermal plasma spraying for SOFCs: applications, potential advantages, and challenges // J. Power Sources. – 2007. – № 170. – P. 308–323.
3. Gorte R.J., Park S., Vohs J.M., Wang C. Anodes for direct oxidation of dry hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell // Advanced Materials. – 2000. – V. 12, № 19. – P. 1465–1469.
4. Ac-Ag ... Au-Zr · Introduction // Landolt-Börnstein – Group IV Physical Chemistry. V. 12. Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys (Ac-Ag ... Au-Zr). Subvolume A. Ac-Ag ... Au-Zr, Supplement to Subvolume IV/5A. URL: http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-33962-5_2 (accessed 07.12.2017).
5. Nickel Reference Exposure Levels // Nickel and Nickel Compounds. Nickel Oxide. Reference Exposure Levels (RELs). Office of Environmental Health Hazard Assessment. 2012. URL: <https://oehha.ca.gov/media/downloads/cnrn/032312nirelfinal.pdf> (accessed 07.12.2017).
6. NiO: lattice parameter, thermal expansion // Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter. V. Semiconductors. Subvolume D. Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II. URL: http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-31361-8_510 (accessed 01.12.2017).
7. Nickel_Poly Crystal // Thermophysical Properties Database System. URL: <http://tpds.db.aist.go.jp/tpds-web/index.aspx?MaterialID=11008> (accessed 01.12.2017).
8. Fouquet D., Muller A.C., Weber A. et al. Kinetics of oxidation and reduction of Ni/YSZ cermets // Ionics. – 2003. – V. 9, № 1–2. – P. 103–108.