

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ NiO-YSZ И NiO-SDC ЧЕРЕЗ ОСАЖДЕНИЕ ОКСИДА НИКЕЛЯ НА КЕРАМИКУ СЖИГАНИЕМ РАСТВОРОВ

© Д. А. Осинкин, Б. Л. Кузин, Н. М. Богданович, А. В. Косов*,
В. Д. Журавлев**, 2013

*Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН
Россия, Екатеринбург, Россия, OsinkinDA@mail.ru

**Институт химии твердого тела, УрО РАН
Россия, Екатеринбург, Россия

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются перспективными источниками электроэнергии и активно исследуются во многих странах мира. На сегодняшний день существует два основных метода получения порошков, для изготовления компонентов ТОТЭ (катодов, анодов и электролитов): керамический метод, заключающийся в многократных помолках и высокотемпературных обжигах смесей твердых оксидов, и химический метод, связанный с получением порошков из растворов. В настоящей работе будет рассмотрено получение NiO-Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{2-δ} (NiO-YSZ) и NiO-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ} (NiO-SDC) порошков (содержание NiO 61 мас.%) через предварительный синтез керамики с последующим осаждением на ней оксида никеля методами сжигания растворов, а так же электрохимическое поведение Ni-YSZ и Ni-SDC анодов, полученных из данных порошков.

Метод сжигания связан с реакциями горения растворов нитратов с органическими соединениями, такими, как глицин, мочевины, ПВС и др., играющими роль топлива и комплексообразователя. Этот метод позволяет получать простые и сложные оксиды, а также композиты. Высокая скорость превращения и обильное газовыделение при горении предотвращают рост частиц, что обеспечивает формирование субмикронных и нанокристаллических материалов. Высокая химическая активность и дисперсность получаемых таким образом порошков, делает их привлекательными для изготовления электродов ТОТЭ.

На первом этапе синтеза методом сжигания из соответствующих растворов были получены порошки YSZ и SDC. В качестве топлива использовали глицин. После обжига порошки керамики смешивали с водным раствором нитрата никеля и глицином и проводили реакцию горения. Полученные порошки керамики и композитов обжигали на воздухе при 800°C для удаления следов углерода.

Из композитных порошков изготавливали тонкие (около 50 мкм) электроды на противоположных сторонах YSZ пластины. Электроды припекали при 1400°C. После припекания электроды восстанавливали в атмосфере влажного водорода.

Измерения проводили методом электрохимического импеданса в атмосфере H₂+H₂O+Ar различного состава в интервале температур 700-950°C.

Результаты исследований показали, что активность Ni-SDC анодов примерно на полтора порядка выше активности Ni-YSZ анодов, при этом эффективные энергии активации поляризационной проводимости в атмосфере

влажного водорода составляют 124 кДж/моль для Ni-YSZ и 80 кДж/моль для Ni-SDC анодов.

Анализ спектров импеданса был выполнен по эквивалентной схеме $R_{el}(R_{hf}Q_{hf})(R_{mf}Q_{mf})(R_{lf}Q_{lf})$, где R_{el} – омическое сопротивление ячейки, R_{hf} , R_{mf} , R_{lf} – высоко-, средне- и низкочастотное сопротивление, Q – элемент с постоянным углом сдвига фаз.

Результаты анализа показали, что эффективные энергии активации R_{hf} , R_{mf} зависят от природы керамической составляющей анода, в то время как энергия активации R_{lf} не зависит от нее (рис. 1 и табл. 1), поскольку R_{lf} имеет газодиффузионную природу и не связано с составом электрода [1].

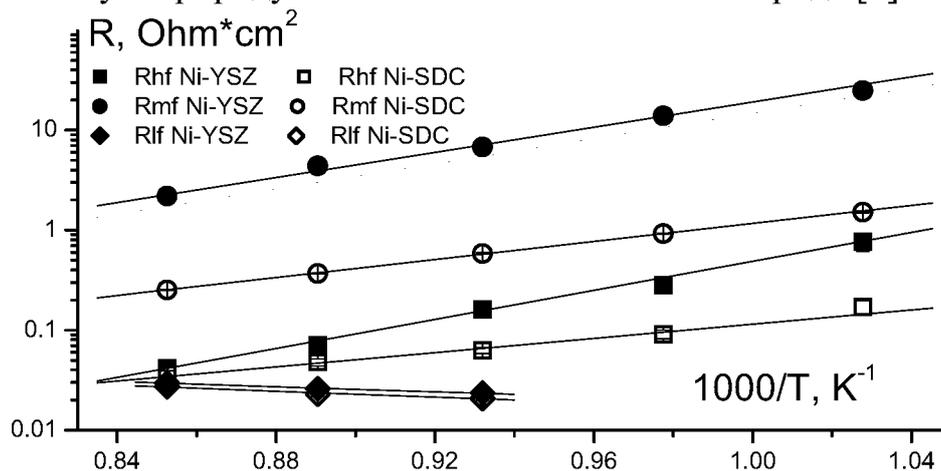


Рис. 1. Температурные зависимости парциальных поляризационных сопротивлений Ni-YSZ и Ni-SDC анодов в атмосфере влажного водорода

Таблица 1

Значения эффективных энергий активации полного и парциальных поляризационных сопротивлений Ni-YSZ и Ni-SDC анодов в атмосфере влажного водорода

	E_{act} , kJ/mol	$E_{act} R_{hf}$, kJ/mol	$E_{act} R_{mf}$, kJ/mol	$E_{act} R_{lf}$, kJ/mol
Ni-YSZ	124 ± 1	140 ± 3	120 ± 2	-26 ± 2
Ni-SDC	80 ± 2	70 ± 3	87 ± 1	-28 ± 2

Анализ концентрационных зависимостей для газовых смесей H_2+H_2O+Ar при 900°C показал, что для обоих анодов R_{hf} практически не зависит от состава газовой фазы, а R_{mf} имеет степенную зависимость от p_{H_2O} (табл. 2). Причем в случае Ni-SDC анода влияние p_{H_2O} на R_{mf} заметно слабее, чем для Ni-YSZ анода. Причины такого поведения будут рассмотрены в докладе.

Таблица 2

Значения степенных зависимостей полного и парциальных поляризационных сопротивлений Ni-YSZ и Ni-SDC анодов для газовых смесей H_2+H_2O+Ar при 900°C

	$p_{H_2O}=0.05$ atm	$p_{H_2}=0.1$ atm	$p_{H_2}/p_{H_2O} = 0.88/0.12$ atm	$p_{H_2}/p_{H_2O} = 0.12/0.88$ atm
Ni-YSZ	0.03 ± 0.01	$0,49 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$
R_{hf}	$0,07 \pm 0,06$	$-0,13 \pm 0,05$	$0,02 \pm 0,08$	$0,05 \pm 0,17$

R_{mf}	$0,01 \pm 0,05$	$0,52 \pm 0,04$	$0,45 \pm 0,04$	$0,11 \pm 0,06$
Ni-SDC	$0,11 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$	$0,24 \pm 0,01$
R_{hf}	$0,11 \pm 0,12$	$-0,04 \pm 0,06$	$-0,10 \pm 0,12$	$-0,10 \pm 0,08$
R_{mf}	$0,02 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$

Работа выполнена при поддержке программ фундаментальных исследований УрО РАН, проект 12-И-3-2048

Список литературы

1. Osinkin D.A., Kuzin B.L., Bogdanovich N.M. // Rus. J. Electrochem. 2009. V. 45, № 4. P. 483.