

На правах рукописи



ИЩЕНКО Аркадий Владимирович

**Исследование микроструктуры материалов
катодов, анодов и электролитов
твердооксидных топливных элементов методом
просвечивающей электронной микроскопии**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск - 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель:

Зайковский Владимир Иванович
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Белый Александр Сергеевич,
доктор химических наук, профессор,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт проблем переработки углеводов
Сибирского отделения Российской академии наук,
заведующий лабораторией

Бурмистров Илья Николаевич,
кандидат физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт физики твёрдого тела Российской
академии наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится "11" октября 2017 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 003.012.01, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института катализа СО РАН и на сайте <http://catalysis.ru>

Автореферат разослан

"15" августа 2017 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор РАН



О.Н. Мартьянов

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Многокомпонентные оксиды со смешанной электронной и ионной проводимостью в настоящее время относятся к числу наиболее перспективных материалов для применения в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) и каталитически активных мембран. Широкое применение нашли оксиды со структурными типами перовскита, флюорита и апатита на основе переходных металлов (La, Ce, Zr, Pr, Mn, Fe, Co, Ni, и др.). Требуемыми функциональными свойствами этих оксидов являются высокая подвижность кислорода решётки, его реакционная способность, а также высокая каталитическая активность в реакциях окисления углеводородов. Реальная структура и локальный элементный состав этих материалов формируются при их синтезе и последующих термических обработках.

Применение методов аналитической просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) позволяет получать необходимую структурную информацию. Пространственное разрешение микроскопа и возможность проведения микроанализа состава образца с локальностью порядка нескольких нанометров дают возможность осуществить достаточно полную характеристику кристаллической структуры исследуемых объектов.

Целью настоящей работы является исследование микроструктуры методами просвечивающей электронной микроскопии и установление её взаимосвязи с условиями синтеза оксидных материалов, предназначенных для использования в качестве компонентов катодов, анодов и электролитов ТОТЭ.

В соответствии с этим **решались следующие задачи:**

- Отработка методики прецизионных электронно-микроскопических исследований микроструктуры и состава многокомпонентных оксидных материалов.
- Исследование модифицированных оксидов, их предшественников и композитных материалов со структурными типами перовскита, флюорита и апатита методами ПЭМВР.
- Установление взаимосвязи между методами приготовления, обработки компонентов ТОТЭ и их элементным, фазовым составом, особенностями кристаллической структуры.

В качестве объектов исследования были выбраны оксидные материалы и их предшественники, полученные с использованием различных подходов:

- Материалы для электролитов – допированные оксиды церия, циркония (флюориты) и модифицированные силикаты лантана (апатиты);
- Катодные материалы, состоящие из фаз перовскита на основе La-Sr-(Mn,Fe,Ni)-O и флюорита (допированного CeO_2);
- Анодные материалы на основе композиций оксида никеля и стабилизированного оксида циркония, модифицированные комплексными оксидами со структурой флюорита или перовскита, имеющими высокую кислородную подвижность, в сочетании с металлами платиновой группы. Исследованы системы Ni/Ce-Zr-O, синтезированные в сверхкритических условиях. Также были исследованы системы оксидов со структурой перовскита на основе LaSrMO , ($M = \text{NiFe}, \text{FeCo}, \text{Mn}$) и апатита на основе LaSiMO ($M = \text{Al}, \text{Sr}, \text{Fe}$).

Научная новизна. Впервые методами просвечивающей электронной микроскопии (электронно-микроскопические изображения, элементный микроанализ) проведено систематическое исследование морфологии и реальной структуры оксидных систем, предназначенных для использования в качестве катодов, анодов и электролитов ТОТЭ (оксидов со структурами флюорита, перовскита, апатита и их композиций) на разных стадиях приготовления и обработки.

Научная и практическая значимость. Установлена взаимосвязь между особенностями микроструктуры и фазового состава оксидных материалов со структурными типами перовскита, флюорита и апатита и их физико-химическими свойствами. Изучены особенности формирования сложных оксидов, синтезированных различными методами.

Результаты работы могут найти применение на стыке фундаментальных и прикладных исследований – как в ключе развития методов исследования многокомпонентных оксидных систем, так и применения их в прикладных разработках топливных элементов и катализаторов конверсии углеводородов.

На защиту выносятся:

- Установление различий морфологии и структуры допированных оксидов церия и циркония со структурой типа флюорита, приготовленных методами соосаждения и Пекини, предназначенных для электролитов ТОТЭ.
- Установление подхода к гомогенизации материалов для электролитов ТОТЭ на основе допированного силиката лантана со структурой апатита: комбинирование методов Пекини, механохимической активации и термообработки.
- Обнаружение корреляции между структурой и неаддитивностью физико-химических свойств композитных катодных материалов ТОТЭ на основе фаз со структурами перовскита и флюорита.
- Влияние метода приготовления анодной системы на морфологию, размеры частиц и взаимодействие NiO с оксидами анодного материала ТОТЭ.
- Установление факта влияния природы катиона-допанта в составе силиката лантана на стабильность структуры анодного материала и устойчивость к зауглероживанию.

Личный вклад автора. Приведённые в диссертации результаты, получены самим автором или при его непосредственном участии. Автором выполнены электронно-микроскопические исследования образцов, обработка полученных результатов; обобщение полученных результатов, выявление закономерностей и формулировка основных выводов. Образцы для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии были получены сотрудниками лаборатории катализаторов глубокого окисления ИК СОРАН под руководством д.х.н., проф. Садыкова В.А.

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликованы в соавторстве 10 статей в журналах, удовлетворяющих условиям ВАК (см. Список опубликованных работ) и обобщены в данной работе.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 125 страницах и содержит 71 рисунок, 8 таблиц и список литературы из 121 ссылки.

Работа выполнена в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН в соответствии с общим планом научно-исследовательских работ СО РАН при поддержке проектов и грантов: Российский Научный Фонд проект №16–13–00112; ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014-2020 годы» соглашение №14.616.21.0036 от 24.08.2015 «Дизайн наноматериалов на основе никель-содержащих оксидов церия–циркония путём непрерывного синтеза в сверхкритической среде: управление каталитическими свойствами».

Автор признателен соавторам и коллегам, всем лаборатории катализаторов глубокого окисления Института катализа СО РАН им. Г.К. Борескова за предоставленные образцы и обсуждение результатов, а также многим другим людям, внёсшим своим участием вклад в реализацию данного исследования. Автор считает своим долгом выразить искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. В.И. Зайковскому, а также соавторам по отдельным этапам работы.

Основное содержание работы

Обоснование актуальности темы, формулировка цели и задач исследования приводятся **во введении** диссертации.

Первая глава посвящена анализу литературных источников по тематике работы и содержит 4 основных раздела:

- в *первом разделе* приведён обзор электрохимических генераторов тока на основе различных топливных элементов, проанализированы условия их работы и области применения, приведена оценка их эффективности. Наиболее перспективными признаны ТОТЭ для использования в различных модификациях электрохимических генераторов – от портативных генераторов до автономных установок промышленного и полупромышленного масштаба с высоким КПД;

- *второй раздел* посвящён анализу материалов, пригодных для использования в качестве электролитов, катодов и анодов электрохимической ячейки ТОТЭ: описаны требования и ограничения, предъявляемые к их физико-химическим свойствам; рассмотрены основные подходы к синтезу;

- *третий раздел* содержит информацию о структурных характеристиках исследованных оксидов со структурами типа флюорита, перовскита и апатита;

- в *четвёртом разделе* описаны возможности применения методов аналитической просвечивающей электронной микроскопии.

Литературные данные показывают, что наиболее перспективными для использования в качестве компонентов твердооксидных топливных элементов являются следующие индивидуальные оксиды и композиции.

Стабилизированный иттрием оксид циркония (YSZ) приобретает значимую кислородную проводимость при температурах более 800°C и используется в качестве **электролита** ТОТЭ в классической схеме высокотемпературных топливных элементов. Помимо YSZ могут быть использованы допированные Sc, Ce, Pr, Gd оксиды со структурой флюорита и допированные силикаты лантана со структурой апатита, обладающие высокой кислородной проводимостью.

Наиболее подходящие для **катодов** ТОТЭ материалы, обладающие высокой смешанной электрон-ионной проводимостью – многокомпонентные оксиды со структурой перовскита на основе лантана ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$; $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ и т.п.). Использование композитных материалов, состоящих из фаз перовскита и твёрдого электролита (допированного диоксида церия или циркония), позволяет уменьшить разницу в коэффициентах термического расширения катодной и электролитной частей ТОТЭ, предотвращая их разрушение.

На **анодной** стороне ТОТЭ используются композитные материалы на основе NiO и YSZ с нанесёнными металлами платиновой группы – они обладают высокой каталитической активностью в реакции конверсии углеводородов, высокой подвижностью кислорода решётки и высокой электропроводностью.

Выбор **метода просвечивающей электронной микроскопии** для исследования материалов ТОТЭ связан с очевидной сложностью исследуемых систем. Химический состав многокомпонентных оксидов не всегда определяет их физико-химические свойства, особенно при формировании композитных материалов. Различия свойств оксидных систем с одинаковым химическим и фазовым составом в ряде случаев обусловлены микроструктурными особенностями материалов и способами их синтеза. Метод просвечивающей электронной микроскопии позволяет связать микро- и нано-структурные особенности композитных многокомпонентных оксидных материалов с их физико-химическими свойствами.

Вторая глава посвящена описанию методов синтеза и характеристики оксидных материалов, выбранных для исследования и пригодных для использования в качестве компонентов электрохимической ячейки ТОТЭ.

Нанокристаллические однофазные сложные оксиды со структурами перовскита: $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSFN_x), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSMCr), $\text{La}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Cr}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LPMCr), $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_{3-\delta}$ (LST); флюорита: $\text{Y}_{0.08}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2-y}$ (YSZ), $\text{Sc}_{0.1}\text{Ce}_{0.05}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{2-\delta}$ (ScCeSZ), $\text{A}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ (A=Gd, Pr, Sm), и апатита: $\text{La}_{10-y}\text{Sr}_y\text{Si}_{6-x}(\text{Fe},\text{Al})_x\text{O}_{26+z}$ (LSSi, LSiAl(Fe)) были приготовлены с использованием оптимизированных процедур синтеза через разложение сложноэфирных предшественников (метод Пекини), золь-гель метод и механохимическую активацию.

Метод Пекини был применён как в варианте двухстадийного синтеза (получение перовскитной фазы в нанодисперсном состоянии и разложение суспензии в растворе предшественников флюоритной фазы), так и при одностадийном синтезе нанокompозита разложением многокомпонентного полимеризованного предшественника. Получение композитных материалов включало мощную ультразвуковую обработку смеси нанокристаллических оксидов в органических растворителях с последующим спеканием.

Анодные композитные материалы были синтезированы с использованием метода пропитки смеси оксидов NiO+YSZ растворами нитратных солей катионов, либо растворами полимерных сложноэфирных предшественников многокомпонентных оксидов. В качестве промотирующих добавок к керметам вводили соединения Pr-Gd-Ce-O, Gd-Ce-O, Ce-Zr-O, и La-Pr-Mn-Cr-O. Оксид меди и палладий вводили последующей пропиткой растворами хлоридов или нитратов.

Кроме того, был использован синтез смешанных оксидов из сверхкритических спиртов, дающий перспективную возможность проведения процесса в непрерывных, масштабируемых условиях. Синтез Ce-Zr оксидов проводили из растворов нитрата церия и буюксида циркония в изопропанолe при температурах 400-480°C и давлении 120-140 атм. с последующими декантацией, сушкой, прокаливанием и нанесением активного компонента – оксида никеля.

Для определения характеристик полученных материалов были использованы аналитические методы: химического состава – атомно-эмиссионная спектроскопия, фазового анализа с определением размеров кристаллитов (ОКР) – рентгенофазовый анализ; удельной поверхности – метод БЭТ; общей электропроводности – спектроскопия импеданса; поверхностной/решёточной подвижности кислорода – изотопно-динамический обмен кислорода. Каталитические свойства анодов были изучены в реакции паровой конверсии метана и этанола, в разбавленных и концентрированных смесях, в области температур 500-850°C в проточном реакторе при малых временах контакта (10-50 мс); термопрограммированная десорбция кислорода, восстановление водородом или метаном в интервале температур 25-900°C были изучены в проточных установках. Электрохимические характеристики ячейки ТОТЭ измеряли для предварительно приготовленной и обработанной таблетки из стандартной полуячейки с нанесённым функциональным слоем или без него. Участие автора в данных исследованиях ограничивалось обсуждением результатов.

В четвёртом разделе главы детально описаны методики проведения ПЭМВР-исследований оксидных материалов, обработки электронно-микроскопических изображений (ЭМИ), расчёта элементного состава из спектров энергодисперсионного микроанализа (EDX) и построение моделей кристаллических структур.

Глава 3 посвящена исследованию методами ПЭМВР материалов, предназначенных для использования в качестве электролитов ТОТЭ. Прослежены этапы формирования структуры стабилизированных оксидов циркония и церия со структурой флюорита, приготовленных по различным методикам, оксидов со структурой апатита на основе допированных силикатов лантана, полученных с использованием методов механохимической активации. Определены условия гомогенизации морфологии и катионного состава многокомпонентных оксидов.

Исследованы предшественники допированных оксидов церия и циркония, полученные методом соосаждения – высушенные на воздухе при 180°C и прокалённые при 500°C образцы. Формирование наноразмерных кристаллитов $Zr(Y)O_2$ близкого состава и структуры удалось проследить при воздействии электронным пучком микроскопа на аморфную фазу высушенного образца.

Полученный прокаливанием на воздухе при 500°C образец содержит агрегированные частицы $Zr(Y)O_2$ с близким катионным составом (Рис.1.а), но существенно различающиеся по морфологии. На Рис.1.б. приведены электронномикроскопическое изображение и спектры EDX образца. Наблюдаются агрегаты крупных (50-100 нм) кристаллов с микроблочной структурой, дислокациями и поверхностными дефектами, а также агрегаты мелких кристаллов (7-15 нм) с большим числом межблочных границ и порами с размерами около 2-3 нм.

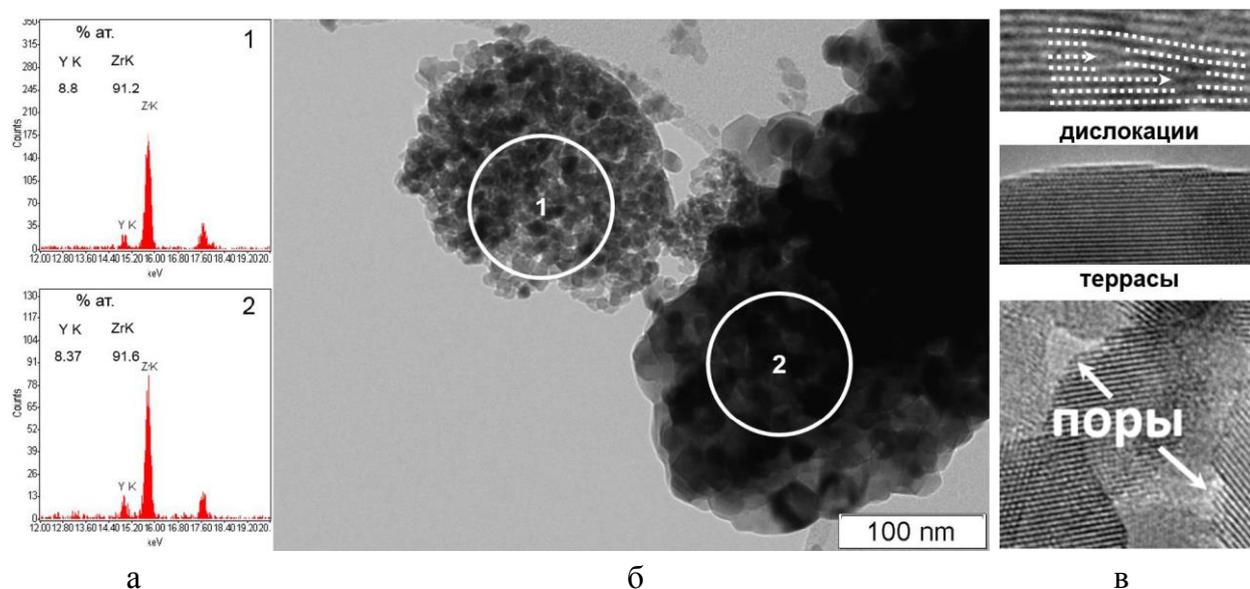


Рис.1. Данные ПЭМ для образца YSZ, полученного методом соосаждения:
 а – EDX спектры, б – ЭМИ агрегатов частиц с указанием участков для EDX-анализа,
 в – ПЭМВР изображения структурных дефектов.

Применение метода Пекини для введения в структуру флюорита на основе оксидов церия-циркония химических элементов III группы 6-го периода (La, Pr, Sm, Gd) позволяет синтезировать крупные пластинчатые агрегаты, состоящие из кристаллитов с размерами от 3 до 5 нм. Двумерные дефекты между кристаллитами агрегата – малоугловые и большеугловые границы наклона и границы кручения (Рис.2.а) – образуют плотную протяжённую развитую сеть межзёренных границ, которая сохраняется при прокаливании вплоть до 800°C. Различие наблюдаемых межплоскостных расстояний (Δ на Рис.2.б) указывает на различный катионный состав наноразмерных кристаллических доменов, однако по EDX анализу состав всего агрегата и состав с области порядка 10 нм практически совпадает и соответствует заданному при синтезе.

Наличие большого числа различного типа приповерхностных дефектов – стыковок кристаллитов под разными углами, ступеней, – способствует увеличению активности при адсорбции и активации как кислорода на катодной стороне ячейки, так и водорода и/или углеводородов с анодной стороны ячейки ТОТЭ.

Таким образом, структурная однородность, морфология и размеры кристаллитов зависят от способа приготовления образца, в том числе выбора соединения предшественника. Применение метода Пекини позволяет существенно гомогенизировать системы многокомпонентных оксидов в виде твёрдого раствора на основе структуры флюорита. Однако для синтеза соединений с более сложной кристаллической структурой, в частности, силикатов лантана со структурой апатита, требуются дополнительные стадии в процессе их приготовления.

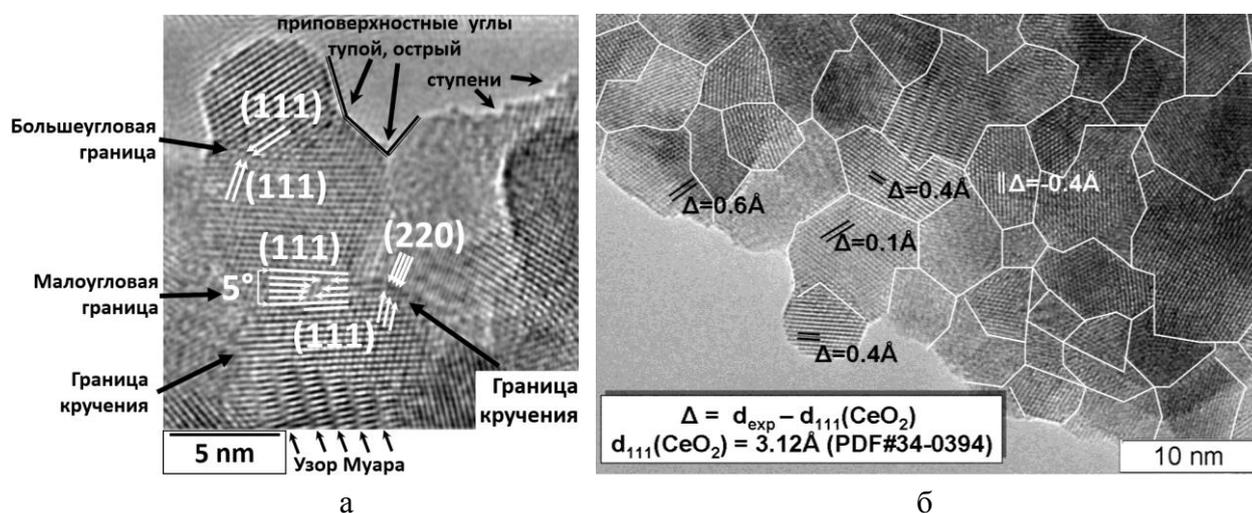


Рис.2. ПЭМВР-снимки образца $\text{Pr}_{0.3}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_{2-\delta}$, полученного методом Пекини: а – обозначения плоскостей, виды межзёренных границ и структурных дефектов; б – кристаллитов с различными параметрами решётки в сети межзёренных границ

Во *втором разделе 3 главы* прослежены этапы синтеза сложных оксидных соединений на основе силиката лантана со структурой апатита допированного катионами Al, Sr, и Fe с использованием метода механохимической активации (МА). Данный метод был применён как для неорганических (оксидов и гидроксидов), так и для металлорганических предшественников, полученных по методу Пекини. Показано, что взаимодействие компонентов происходит после МА исходной смеси в течение 5 мин с образованием приповерхностных упорядоченных слоёв, близких к структуре апатита (Рис.3.а). После 20 мин МА фаза оксопатита является основной. После 35 мин МА в образцах присутствуют толь-

ко следовые количества примесных фаз предшественников и фаза со структурой апатита (Рис.3.б). Прокаливание до 900°C не приводит к существенному изменению морфологии и структуры образцов, при 1200° происходит спекание частиц с образованием агрегатов микронных размеров (Рис.3.в).

Комбинирование метода Пекини и метода механохимической активации на стадии смешения предшественников позволяет добиться гомогенного распределения допирующего катиона для оксидов со сложной пространственной структурой. Данный факт был использован при синтезе многокомпонентных композитных материалов для катодов и анодов ТОТЭ.

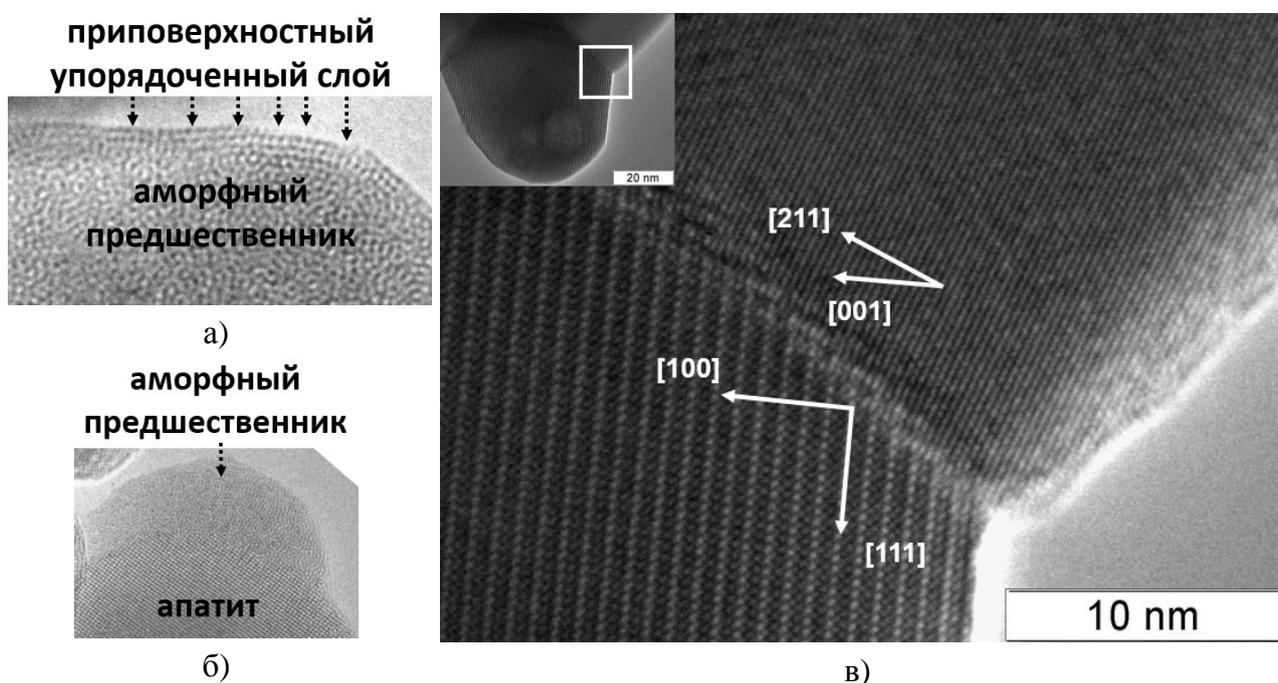


Рис.3. Данные ПЭМВР для предшественников допированного силиката лантана: а – после 5 минут механохимической активации исходной смеси; б – после 35 минут; в – ЭМИ с обозначением кристаллографических направлений для доменов La-Sr-Si-O со структурой апатита в образце после 20 мин МА и прокаливания при 1200°C

Глава 4 посвящена исследованию катодных материалов для ТОТЭ. Изучены приготовленные по методу Пекини индивидуальные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mn}; \text{FeNi}; \text{FeCo}$) и их композиты с оксидами типа флюорита и апатита. Показано, что с увеличением температуры прокаливания от 700°C до 1200°C происходит увеличение размеров доменов от 10-50 нм до 500-800 нм с сохранением микронных размеров агрегатов с плотными междоменными границами.

В случае с Mn-содержащими перовскитами методом EDX анализа обнаружено, что содержание Sr в различных доменах со структурой перовскита варьируется от 12 до 21 ат.%, а содержание Mn существенно занижено. Это можно связать с замещением катионов Mn на катионы Sr в структуре перовскита.

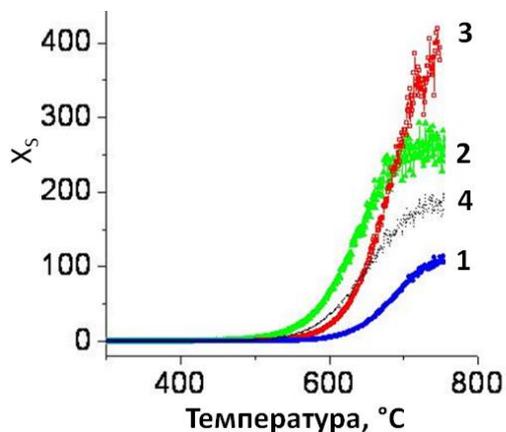


Рис. 4. Графики зависимости динамической степени изотопного обмена кислорода X_S от температуры для образцов прокаленных при 1200°C : 1 – GDC, 2 – $\text{LSFN}_{0.4}$, 3 – композит 50% $\text{LSFN}_{0.4}$ + 50% GDC, 4 – теоретически рассчитанная кривая для смеси 50% $\text{LSFN}_{0.4}$ + 50% GDC

Для композитных материалов с различным соотношением фаз перовскита и флюорита характерна неаддитивность физико-химических свойств. В частности, зависимость динамической степени изотопного обмена кислорода X_S от температуры (Рис.4.) для композитного материала 50% $\text{LSFN}_{0.4}$ ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$) + 50% GDC ($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$) не совпадает с теоретически рассчитанной кривой из данных изотопного обмена для индивидуальных фаз флюорита GDC и перовскита $\text{LSFN}_{0.4}$.

Методом ПЭМВР показано, что в композитном материале наблюдается взаимодействие между частицами перовскитной и флюоритной фаз с образованием протяжённых большеугловых межфазных границ, также наблюдаются кластерные образования флюоритной фазы эпитаксиально взаимодействующие с частицами перовскита. Кроме того, обнаруживаются частицы с хорошо сформированной структурой флюорита (Рис.5), содержащие по данным EDX анализа катионы, относящиеся к фазе перовскита, что свидетельствует о перераспределении катионов между различными фазами композитного материала.

Детальное изучение электронно-микроскопического изображения (Рис.5.1) показывает, что в целом структура частицы практически идеально совпадает со структурой флюорита (Рис.5.2,3,4). При этом наблюдаются области с регулярной кристаллической структурой (Рис.5.5), места с резким изменением контраста (Рис.5.6), а также области с неравномерным «островковым» изменением контраста (Рис.5.7). Именно в таких областях могут локализоваться примесные для флюоритной фазы атомы La, Sr и Fe.

На рентгенограмме (Рис.5.8) эффект перераспределения катионов отражается сдвигом и уширением рефлексов фазы флюорита (область углов $2\theta \sim 28.5^\circ$) в композитном образце, что также указывает на неаддитивность физико-химических свойств композитного материала.

Для композитных материалов на основе фаз перовскита $LSFN_{0.4}$ и допированного оксоапатита $La_{9.83}Si_{4.5}Fe_{1.5}O_{26}$ также характерно перераспределение катионов между фазами: Sr и Ni присутствует в частицах апатита, Si обнаруживается в частицах перовскита. При этом наблюдаемые межплоскостные расстояния перовскита несколько меньше, чем соответствующие рентгенографической базе данных.

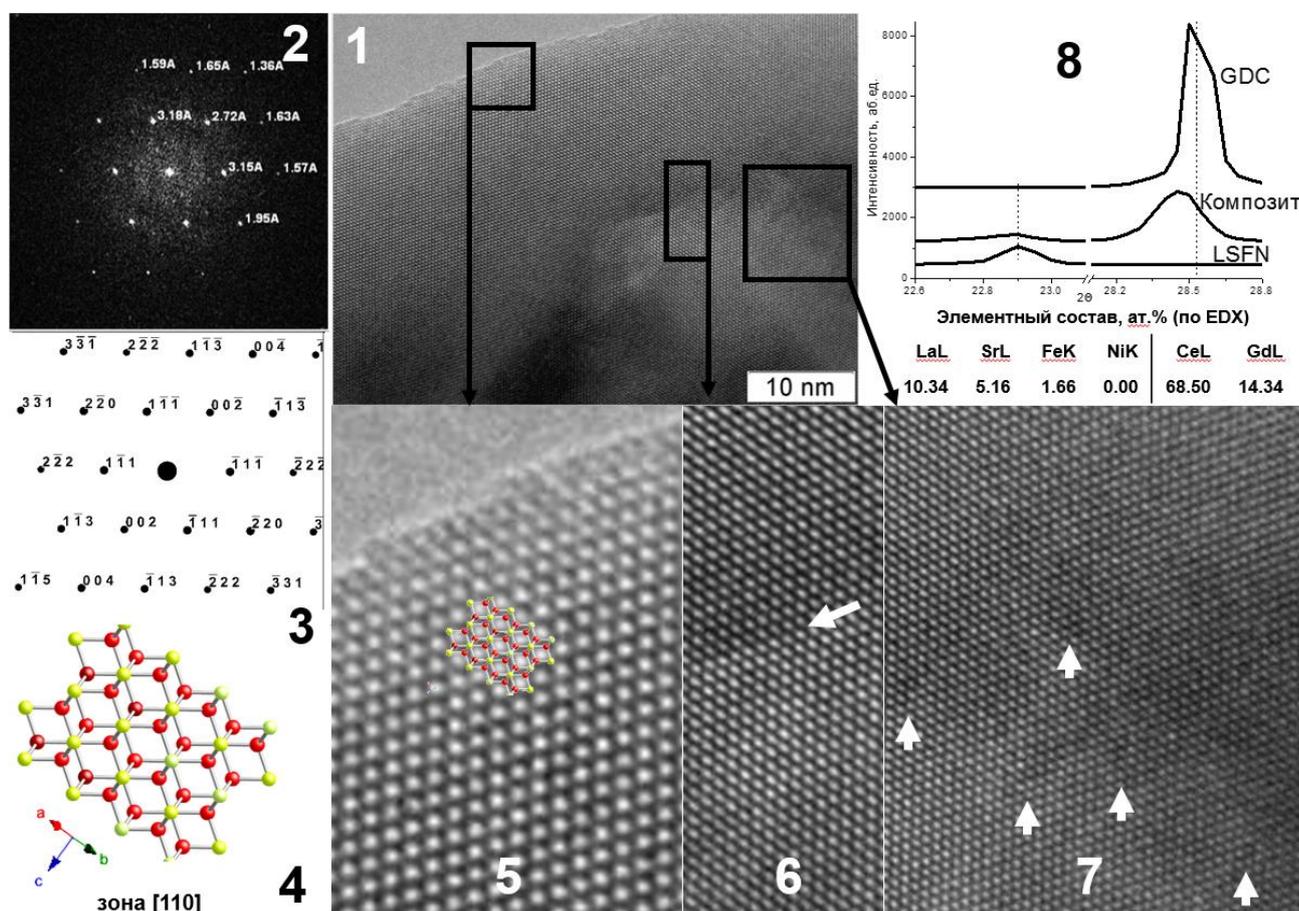


Рис.5. Данные для образца $50\% La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.4}O_{3-\delta} + 50\% Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$: 1 – ЭМИ частицы и её элементный состав согласно EDX; 2 – Фурье-дифрактограмма с указанием межплоскостных расстояний, 3 – модель дифракционной картины [110] и соответствующая проекция атомной структуры CeO_2 (4); 5 – участок ЭМИ с регулярной структурой флюорита; 6 – ступенчатое изменение контраста на ПЭМВР-изображении; 7 – неравномерный контраст «островкового» вида; 8 – рентгенограммы для GDC, $LSFN_{0.4}$ и композитного материала.

Пятая глава посвящена оксидным системам пригодным для использования в качестве анодных материалов. Детально описаны свойства композитных материалов на основе оксида никеля и допированного оксида циркония ($Y_{0.08}Zr_{0.92}O_{2-y}$ и $Sc_{0.1}Ce_{0.01}Zr_{0.89}O_{2-y}$), как чистые, так и промотированные фазами со структурой перовскита ($La_{0.8}Pr_{0.2}Mn_{0.2}Cr_{0.8}O_{3-\delta}$) и флюорита ($La_{0.15}Pr_{0.15}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_{2-y}$). Промотор и основной компонент анодного материала были приготовлены с применением различных подходов для определения влияния метода приготовления на структурные особенности композитных материалов. При использовании метода Пекини происходит образование композитного материала со значительно большим количеством межфазных границ NiO-флюорит, чем при использовании метода пропитки. При добавлении фазы перовскита в условиях разложения многокомпонентного полимеризованного предшественника с последующей прокалкой при $700^{\circ}C$ возникает большое количество плотных межфазных границ, причём размеры доменов в агрегатах порядка 20-50 нм, что обеспечивает высокую протяжённость эпитаксиальных границ между фазами NiO (частицы а и б Рис.6.) и фазы перовскита (с на Рис.6.) композитного материала.

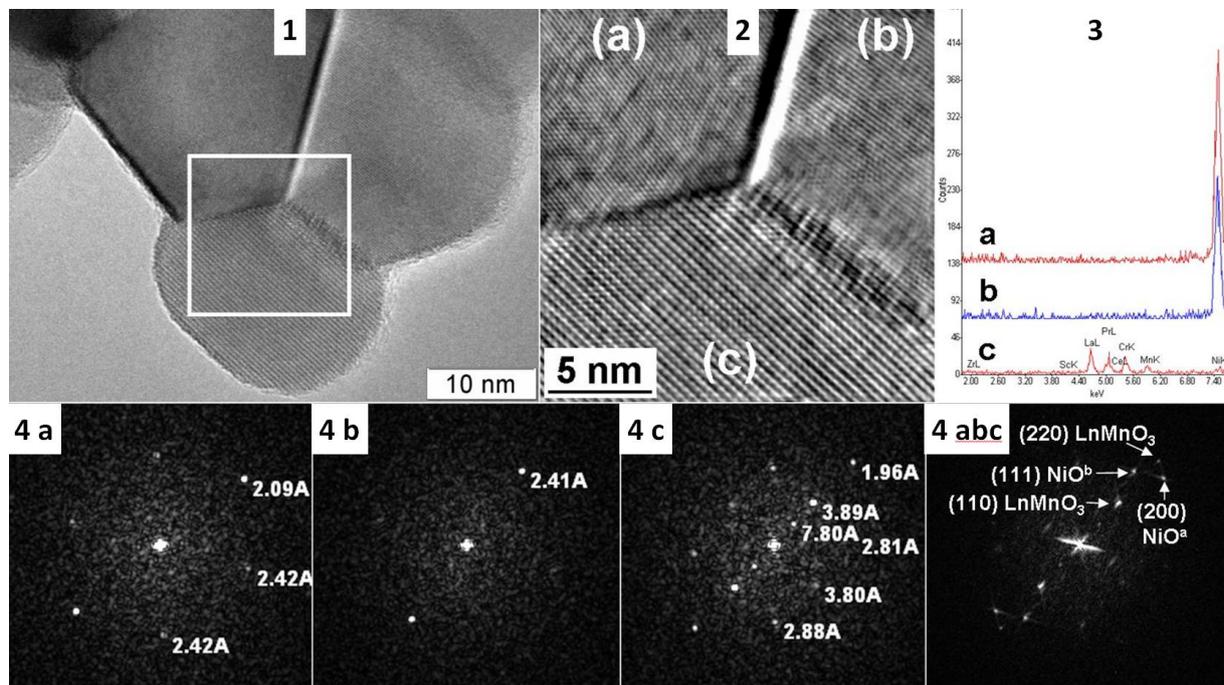


Рис. 6. Данные ПЭМВР и EDX для образца $55\%NiO + 35\% Sc_{0.1}Ce_{0.01}Zr_{0.89}O_{2-y} + 10\%La_{0.8}Pr_{0.2}Mn_{0.2}Cr_{0.8}O_{3-\delta}$: 1 – ЭМИ с выделенным участком контакта фаз; 2 – ПЭМВР изображение (после фильтрации) с обозначенными доменами; 3 – EDX спектры от доменов; 4 – Фурье-дифрактограммы с обозначенными межплоскостными расстояниями фазы NiO (a, b), перовскита (c) и Фурье-дифрактограмма всей области контакта (abc).

Исследование состояния металлического промотора выявило, что Pd образует core-shell структуры: поверхность частицы Pd образована оксидным слоем толщиной порядка 2 нм с металлической сердцевиной. При использовании добавок на основе флюоритоподобных оксидов отдельных частиц палладия, а также Pt и Ru, не наблюдаются, вследствие сильного взаимодействия и растворения в структуре, либо в области межзёренных границ. Такие материалы испытывают наименьшее влияние реакционной среды при конверсии углеводородов.

Изменение температуры проведения сверхкритического синтеза оксидов Ce-Zr оказывает существенное влияние на свойства катализаторов NiO/Ce-Zr-O. После реакции углекислотной конверсии метана в образцах полученных при 400°C наблюдается большое количество углеродных отложений в виде протяжённых углеродных волокон, приповерхностных слоёв на частицах катализатора и носителя. При образовании углеродных волокон Ni диспергируется и выносятся с поверхности носителя, оставаясь внутри нановолокон углерода и становясь не доступным для участия в реакции. В образце, синтезированном при 480°C, углеродные отложения наблюдаются только в виде аморфизованного слоя толщиной 2-3 нм на поверхности частиц никеля. Однако этот образец показал меньшую степень конверсии метана при 650°C - 62%, против 75% для образца, синтезированного при 400°C.

Анодные композиты с электролитом на основе допированного силиката лантана со структурой апатита наиболее устойчивы к зауглероживанию при использовании в Sr качестве допанта.

Основные результаты и выводы

Методами просвечивающей электронной микроскопии с высоким пространственным разрешением ($\sim 1\text{\AA}$) и локальностью определения элементного состава ($\sim 1\text{нм}$) изучена наноструктура и фазовый состав основных компонентов ТОТЭ – электролитов, катодов и анодов. Установлены следующие особенности морфологии и структуры сложных оксидов со структурами перовскита, флюорита и апатита, синтезированных различными методами, в том числе, изменения после реакции окисления углеводородов.

1. Оксидные структуры Y(Sc)-Zr-O флюоритного типа, для материалов электролитов ТОТЭ, полученные методом кристаллизации из раствора нитрата циркония, допированные иттрием (YSZ) или скандием (ScSZ), неоднородны по структуре и морфологии кристаллитов с размерами от 10 до 200 нм. Структуры на основе оксида Ce-Zr, допированного катионами III группы 6-го периода (Pr, Sm, Sm+Pr, Gd), полученные методом многокомпонентных солевых композиций (метод Пекини), однородны по размерам нанокристаллитов (размер 3-5 нм). Дефектная структура имеет вид разветвлённой сети межзёренных границ, обеспечивающей кислородную проводимость, устойчива вплоть до температуры 800°C.
2. Структура апатита на основе силиката лантана формируется при комнатной температуре при малых временах механохимической активации предшественников. Гомогенизация фазового и элементного состава при допировании элементами Al, Fe и Sr силикатов лантана для электролитов ТОТЭ достигается комбинацией метода Пекини, механохимической активации и температурной обработки. Последовательность синтеза: метод Пекини – пиролиз при 600°C – механохимическая активация – прокаливание при температурах 1200° в течении 2-х часов.
3. Протяжённые дефекты и кластерные включения в структуре перовскита, а также перераспределение катионов между фазами перовскита и флюорита наблюдаются в композитных материалах для катодов ТОТЭ с неаддитивным увеличением кислородной и электронной проводимости. Эти особенности микроструктуры возникают в условиях прокаливания обработанной ультразвуком суспензии полученных по методу Пекини предшественников фаз со структурами La-Sr-Fe-Ni-O типа перовскита и Gd-Ce-O типа флюорита.
4. Для материалов анодов ТОТЭ обнаружено, что нанесение никеля на оксид церия-циркония, приготовленный в сверхкритических условиях или при одностадийном смешивании предшественников, приводит к более тесному взаимодействию NiO и фаз оксидов, чем нанесение никеля на носитель, приготовленный методами соосаждения или смешения. Это проявляется в особенностях границ контакта NiO и фаз оксидов.

5. Показано, что анодный композитный материал на основе силиката лантана со структурой апатита, допированного стронцием, более устойчив к коксованию, в сравнении с материалом, допированным алюминием. Оксид стронция образует плёнку дискретного строения на поверхности оксида никеля, что препятствует образованию углеродных отложений в виде волокон и слоёв.

Список опубликованных работ

1. **А.В. Ищенко**, Е.В. Ищенко, Т.В. Андрушкевич. Исследование многокомпонентных MoVTe(Nb)O катализаторов селективного превращения пропана методами просвечивающей электронной микроскопии. // Журнал структурной химии. – 2014. – т.55. – №5. – с. 997 – 1006.
2. T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, O. Lapina, D. Khabibulin, T. Krieger, V. Zaikovskii, **A. Ishchenko**, M. Chaikina, Chr.Argirusis. Low-temperature synthesis methods of doped apatite-type lanthanum silicates // J. Chem. Engin. Japan. – 2007. – №13(40). – P. 1187-1191.
3. Sadykov V.A., Mezentseva N.V., Bunina R.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Kharlamova T.S., Rogov V.A., Zaikovskii V.I., **Ishchenko A.V.**, Krieger T.A., Bobrenok O.F., Smirnova A., Irvine J., Vasylyev O.D. Effect of complex oxide promoters and Pd on activity and stability of Ni/YSZ (ScSZ) cermets as anode materials for IT SOFC. // Catalysis Today. – 2008. – V.131. – P.226–237.
4. T.Kharlamova, S. Pavlova, V.Sadykov, M. Chaikina, T. Krieger, O.Lapina, D. Khabibulin, **A. Ishchenko**, V. Zaikovskii, C. Argirusis, J. Frade. Al-doped apatite-type nanocrystalline lanthanum silicates prepared by mechanochemical synthesis: phase, structural and microstructural study // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – Iss 6. – P.939–947.
5. T. Kharlamova, A. Smirnova, V. Sadykov, V. Zarubina, T. Krieger, L. Batueva, **A.Ishchenko**, A. Salanov, N. Uvarov. Intermediate temperature solid oxide fuel cells based on nano-composite cathode structures // ECS Transactions. – 2008. – V.13(26). – P. 275-284.
6. V. Sadykov, S. Pavlova, V. Zarubina, A. Bobin, G. Alikina, A. Lukashevich, V. Muzykantov, V. Usoltsev, T. Kharlamova, A. Boronin, S. Koscheev, T. Krieger, **A. Ishchenko**, N. Mezentseva, A. Salanov, A. Smirnova, O. Bobrenok, N. Uvarov. Design and characterization of functionally graded cathode materials for solid oxide fuel cells // ECS Transactions. – 2009. – V. 25. – P. 2403-2412.
7. V. Sadykov, T. Kharlamova, L. Batuev, V. Muzykantov, N. Mezentseva, T. Krieger, G. Alikina, A. Lukashevich, V. Rogov, V. Zaikovskii, **A. Ishchenko**, A. Salanov, A. Boronin, S. Koscheev, S. Pavlova, N. Uvarov, A. Smirnova and O. Vasylyev. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ nanocomposite as mixed ionic–electronic conducting material for SOFC cathode and oxygen permeable membranes: synthesis and properties // Composite Interfaces. – 2009. – V. 16. – P. 407–431.

8. T. Kharlamova, S. Pavlova, V. Sadykov, M. Chaikina, T. Krieger, **A. Ishchenko**, Y. Pavlyukhin, S. Petrov, C. Argirusis Mechanochemical Synthesis of Fe-Doped Apatite-Type Lanthanum Silicates // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – V. 2010. – Iss. 4. – P. 589-601.
9. V. Sadykov, N. Mezentseva, V. Usoltsev, E. Sadovskaya, **A. Ishchenko**, S. Pavlova, Y. Bepalko, T. Kharlamova, E. Zevak, A. Salanov, T. Krieger, V. Belyaev, O. Bobrenok, N. Uvarov, Y. Okhlupin, O. Smorygo, A. Smirnova, P. Singh, A. Vlasov, M. Korobeynikov, A. Bryazgin, P. Kalinin, A. Arzhannikov. Solid oxide fuel cell composite cathodes based on perovskite and fluorite structures // Journal of Power Sources. – 2011. – V.196(17). – P. 7104-7109.
10. Sadykov V.A., Simonov M.N., Mezentseva N.V., Pavlova S.N., Fedorova Y.E., Bobin A.S., Bepalko Y.N., **Ishchenko A.V.**, Krieger T.A., Glazneva T.S., Larina T.V., Cherepanova S.V., Kaichev V.V., Saraev A.A., Chesalov Y.A., Shmakov A.N., Roger A., Adamski A. Ni-loaded nanocrystalline ceria-zirconia solid solutions prepared via modified Pechini route as stable to coking catalysts of CH₄ dry reforming // Open Chemistry. - 2016. - V. 14. - N 1. - P. 363–376.

ИЩЕНКО Аркадий Владимирович

Исследование микроструктуры материалов

катодов, анодов и электролитов

твердооксидных топливных элементов методом

аналитической просвечивающей электронной микроскопии

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 08.08.2017. Заказ № 43.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН.

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>