

PRIPRAVA POROZNIH KOMPOZITNIH MATERIALOV Ni-YSZ Z MEŠANJEM $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ IN NiO-YSZ TER KASNEJŠO TERMIČNO OBDELAVO

POROUS Ni-YSZ COMPOSITE MATERIAL PREPARATION BY THE MECHANICAL MIXING OF $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ AND NiO-YSZ AND SUBSEQUENT THERMAL TREATMENT

Marjan Marinšek, Jadran Maček

FKKT, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 1999-09-30; sprejem za objavo - accepted for publication: 1999-12-20

Bistven mikrostrukturni pogoj za anodno plast v SOFC je, da ima poleg izraženih elektrokatalitskih lastnosti in stabilnosti pri obratovalni temperaturi tudi primerno poroznost in permeabilnost za transport reaktantov in produktov elektrokemijske reakcije. Anodno plast z relativno veliko poroznostjo smo pripravili z mešanjem NiO-YSZ in $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ ter kasnejšo termično obdelavo kompozita. Zr-oksalat hidrat med termično obdelavo razpade do ZrO_2 ob izhajanju velike množine plinov (H_2O , CO in CO_2). Izhajajoči plini v materialu oblikujejo številne pore. Delež Ni v kompozitu ne sme preseči 52 %, ker v nasprotnem primeru zaradi porozne strukture in s tem slabšega kontakta med ZrO_2 zrnji, pride do spremembe dimenzij elektrode med redukcijo NiO do niklja. Dodatek $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ mora biti relativno majhen, ker lahko izhajajoči plini porušijo strukturo anodnega materiala.

Ključne besede: kompozitni materiali, visokotemperaturne gorivne celice, anodni kompoziti Ni-YSZ, sol-gel sinteza, porozne plasti

Beside good electrocatalytical performances and mechanical stability at elevated temperatures it is essential that the anode composite material exhibits appropriate porosity and permeability to assure transport of the electrochemical process reactants and products. The anode layer with relatively high porosity was prepared by the mechanical mixing of NiO-YSZ and $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ and subsequent thermal treatment. Zr-oxalate hydrate during the thermal treatment decomposes and releases substantial amount of gases, e.g. H_2O , CO and CO_2 . These gases form pores in the anode microstructure. The amount on Ni in the composite must remain under 52 wt. % to prevent its shrinkage during the reduction of NiO to Ni. Similarly $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ addition must be kept relatively low because the out-coming gases can destroy the anode microstructure.

Key words: composites, high temperature fuel cells, anode composites Ni-YSZ, sol-gel synthesis, porous layers

1 UVOD

Gorivne celice so se pokazale kot eden izmed obetajočih energijskih pretvornikov, saj pretvarjajo kemijsko vezano energijo reaktantov neposredno v električno delo in tako niso omejene s Carnot-ovim krožnim procesom⁽¹⁾. Materiali, ki se najpogosteje uporabljajo v najobetavnejših, t.j. visokotemperaturnih gorivnih celicah (SOFC), so na keramični osnovi oziroma so kompozitni materiali keramika-kovina. Do zdaj je bil največkrat uporabljen anodni kompozitni material kovinskega niklja in z irijem stabiliziranega cirkonijevega oksida (kermet Ni-YSZ)⁽²⁻⁴⁾. Ena bistvenih mikrostrukturnih zahtev anodne plasti v SOFC je, da ima poleg izraženih elektrokatalitskih lastnosti in stabilnosti pri obratovalni temperaturi tudi primerno poroznost in permeabilnost za transport reaktantov in produktov elektrokemijske reakcije. Za zadovoljiv dostop reaktantov do aktivnih anodnih mest ter transport produktov od teh mest ven je potrebna vsaj 20 % odprta poroznost anodne plasti⁽⁵⁾. Čeprav je poroznost kompozitnega anodnega materiala deloma zagotovljena z redukcijo nikljevega oksida do elementarnega niklja, lahko z dodatkom spojine, ki med termično obdelavo

sprosti velike količine plinov, poroznost anodne plasti še dodatno povečamo oziroma prilagodimo našim potrebam. Tak dodatek ne sme puščati v produktu neželenih snovi, poleg tega pa mora biti kontroliran, ker lahko prevelike množine izhajajočih plinov med termično obdelavo porušijo strukturo anodne plasti. Kot spojine za izboljšanje mikrostrukture anode so v literaturi opisani predvsem mešani nikljevi, irijevi in cirkonijevi oksalati in karbonati⁽⁶⁾. Zr-oksalatne izhodne snovi se navadno uporabljajo za pripravo prahov ZrO_2 ali YSZ⁽⁷⁻⁹⁾ in ne za povečanje poroznosti anodnih materialov. Porazdelitev velikosti delcev končnega prahu, pripravljene po oksalatni metodi, je odvisna predvsem od termične obdelave Zr-oksalata⁽¹⁰⁾.

Namen dela je bil študij možnosti uporabe hidriranega cirkonijevega oksalata ($Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$) pri pripravi visokoporoznega anodnega materiala.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Cirkonijev oksalat smo pripravili z mešanjem metalnih raztopin cirkonijevega tetraklorida in oksalne kisline. Začetno molsko razmerje Zr^{4+} in $C_2O_4^{2-}$ je bilo

1:3 in volumen reakcijske zmesi 200 ml. Poskuse smo izvajali pri sobni temperaturi. Želatinasto oborino, ki nastane po dodatku oksalne kisline, smo odfiltrirali in sušili v vakuumu (2 uri).

Kompozitni material Ni-YSZ je bil pripravljen po metodi gelske precipitacije iz vodne raztopine ustreznih kovinskih kloridov⁽¹¹⁾. Hidrolizne in kondenzacijske reakcije smo sprožili z uvajanjem plinastega amoniaka v reakcijsko raztopino. Mešani gel-precipitat $ZrO_2 \cdot xH_2O$ - $Y(OH)_3$ - $Ni(OH)_2$ smo sušili 6 ur pri 120°C in nato kalcinirali pri 950°C 2 uri. Dodatek itrijevega klorida v raztopino pred obarjanjem je zagotovil končno molsko razmerje Y_2O_3 proti ZrO_2 10:90 (10YSZ). Kalciniran vzorec je bil sintran (1300°C, 2 uri) in reduciran (1000°C, 2 uri v atmosferi Ar/4 vol.% H_2). Delež kovinskega niklja v kermetu Ni-10YSZ je bil po termični obdelavi 75,22% (65,39 vol.%).

Visokoporozni kompozitni materiali so bili pripravljani z mešanjem v vakuumu sušenega $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ in kalciniranega NiO-YSZ v planetarnem mlinu (1 uro, vrtljaji 5). Po mletju in mešanju smo kompozit oblikovali v tabletko, ponovno kalcinirali (950°C, 2 uri), sintrali in reducirali (enako kot čisti kompozit Ni-YSZ). Način priprave kompozitov z mešanjem je naveden v tabeli 1.

Tabela 1: Priprava kompozitnih materialov z mešanjem $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ in NiO-YSZ

Oznaka vzorca	Masa $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ (g)	Masa NiO-YSZ (g)	Delež Ni v kompozitu po redukciji (%)
X1	1,40	2,00	58,63
X2	2,20	2,00	52,39
X3	3,00	2,00	46,71
X4	4,30	2,00	40,38

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Cirkonijev oksalat in bazični cirkonijev oksalat sta bila pripravljena in dodana v anodne materiale za povečanje njihove poroznosti in prepustnosti. Oksalati pri termični obdelavi v oksidativni atmosferi razpadejo do oksidov, pri čemer se sprostijo relativno velike količine plinov. Ko sproščeni plini potujejo skozi kompozitni material, oblikujejo mikrostrukturo kermeta. S tem nastanejo številne pore, ki olajšajo dostop goriva do trojne fazne meje elektrokatalizator Ni - ionski prevodnik YSZ - gorivo, kjer poteka oksidacija goriva, ter tudi pot produktom, nazaj skozi porozni anodni material.

Tabela 2: Kemijska analiza Zr-oksalata

Vzorec	Medij	Molsko razmerje	Formula produkta
Zr-ox	metanol	$n_{Zr} : n_{C_{20}O_{42}} : n_{H_2O} = 1,00 : 2,00 : 2,21$	$Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2,21H_2O$

Kemijska analiza filtriranega, spranega in vakuumsko sušenega vzorca pokaže, da je približna empirična formula Zr-oksalata $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ (tabela 2).

Narava, sestava in kristalna struktura Zr-oksalata so odvisne od priprave pH spojine⁽¹²⁾. Kristalna struktura svežega vakuumsko suhega $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ ter razvoj kristalne strukture med segrevanjem vzorca sta prikazana na diagramu 1. Oborjen $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ je kristaliničen, vendar je ozadje relativno visoko. Med segrevanjem $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ izgublja vlago, razpada ob razvijanju CO in CO_2 in počasi kristalizira kot oksid. Pri 200°C je vzorec slabo kristaliziran, s samo enim jasno naznačenim uklonskim maksimumom pri 16,5°. Nad 400°C prične kristalizacija ZrO_2 . Difraktogram pri 400°C pokaže, da se kristalizacija ZrO_2 prične preko metastabilne tetragonalne faze (na diagramu 1 so vidni uklonski maksimumi, značilni za tetragonalno fazo, ki pa so zelo široki). Pri še višjih temperaturah je vzorec vedno bolj kristalinično urejen. Kalcinacija 30 minut pri 800°C pokaže, da del ZrO_2 še vedno kristalizira v tetragonalni strukturi, del ZrO_2 pa v monoklinski. Glede na literaturne podatke med termično obdelavo $Zr(C_2O_4)_2$ tetragonalna struktura ZrO_2 postopno preide v monoklinsko v temperaturnem intervalu 600 - 800°C^(11,12).

Termična razgradnja $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2,21H_2O$ kaže na tri glavna področja izgube mase (diagram 2), kar se ujema z literaturnimi navedbami^(10,12-14). Prva stopnja izgube mase je povezana z izgubo vode, ki jo spremljata tudi plina z 28 in 44 atomskimi masnimi enotami, kar naj bi bila CO in CO_2 . Prva stopnja izgube mase poteka do temperature 320°C.

Druga stopnja izgube mase (330 - 450°C) je povezana z izgubo CO in CO_2 .

V zadnji stopnji izgube mase (630 - 750°C) je zaradi neizrazitega maksimuma identifikacija plinskih produktov otežena. V tej stopnji smo identificirali izhajanje CO_2 .

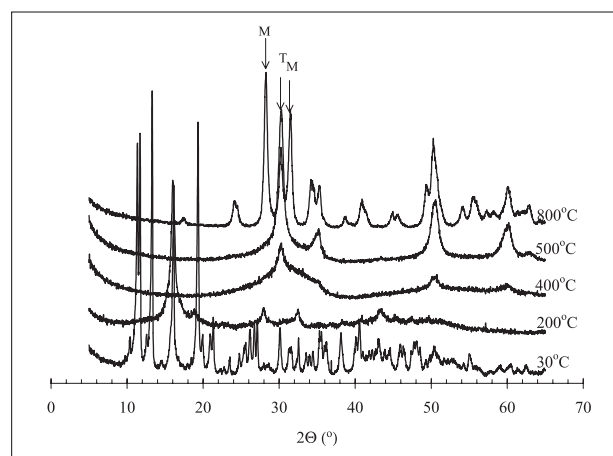


Diagram 1: Razvoj kristalne strukture ZrO_2 iz $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ (M - uklonska maksimuma, značilna za monoklinsko fazo ZrO_2 ; T - uklonski maksimum, značilen za tetragonalno fazo ZrO_2)

Diagram 1: X-ray diffraction patterns of various intermediates prepared from $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$

Tabela 3: Spremembe gostot med termično obdelavo in specifična električna prevodnost vzorcev pri 1000°C

Oznaka vzorca	$\rho_{\text{žel.}}(\%)$	$\rho_{\text{sintr.}}(\%)$	$\Delta L/L_{\text{sintr.}}(\%)$	$\rho_{\text{redukc.}}(\%)$	Spr. vol. redukc. (%)	$\log \sigma^{1000^\circ\text{C}}(\text{Scm}^{-1})$
Sol-gel	50,47	96,56	18,16	72,61	-2,52	0,18
X1	36,93	52,24	10,92	37,49	-0,56	0,15
X2	39,14	51,75	8,89	38,64	0	0,12
X3	37,71	48,09	7,78	36,99	0	0,12
X4	36,70	43,24	5,32	33,64	-2,21	-2,21

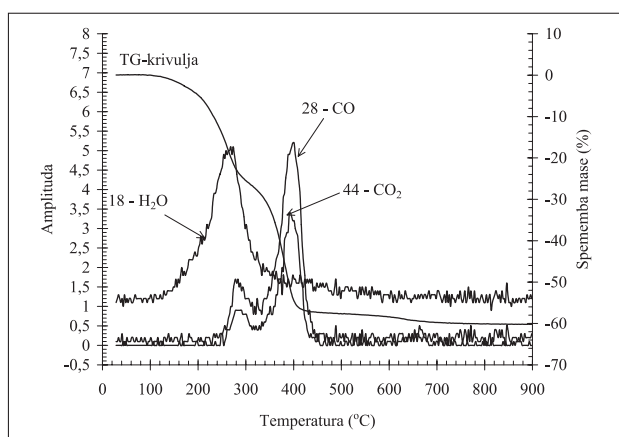
**Diagram 2:** TG - EGA vzorec termičnega razpada $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2,21\text{H}_2\text{O}$

Diagram 2: Thermal decomposition of $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2,21\text{H}_2\text{O}$ followed by TG-EGA methods

Zaradi izhajanja velike množine plinov med termično obdelavo Zr-oksalata kompozitni materiali, pripravljene z mešanjem $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2,21\text{H}_2\text{O}$ in NiO-YSZ, dosegajo sintrane gostote, ki so nižje od sintrane gostote materiala NiO-YSZ (tabela 3). Izhajajoči plini oblikujejo porozno strukturo tabletiranega vzorca, ki se med kasnejšim sintranjem zgosti do bistveno manjših gostot kot v primeru čistih kompozitov NiO-YSZ.

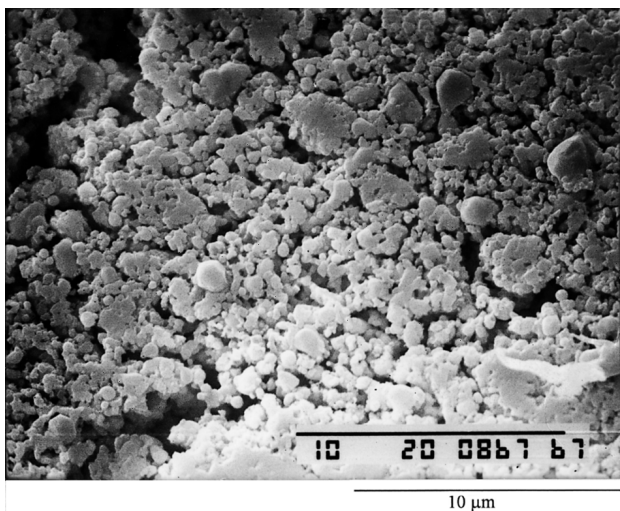
**Slika 1:** Mikrostruktura vzorca X1 po termični obdelavi (sintranje in redukcija), ugotovljena s SEM pri 5000-kratni povečavi

Figure 1: Microstructure of sample X1 after thermal treatment (sintering and reduction)

Da bi anodnemu kompozitnemu materialu zagotovili primerne mehanske in električne lastnosti, morata biti tako keramična kakor tudi kovinska komponenta kontinuirni skozi ves material. Indikacija za kontinuirno fazo YSZ v kompozitnem materialu so nespremenjene dimenzije tabletk med procesom redukcije NiO do Ni. V primeru, da se dimenzije tabletk med redukcijo spremenijo, to pomeni, da matrica YSZ ne vzdrži kontrakcijskih pritiskov, ki nastopijo zaradi tendence zrn Ni do sintranja. Sprememba dimenzij tabletk med redukcijo je opazna v primeru vzorcev X1 in X4. Razlog za krčenje vzorca X1 med redukcijo je verjetno v zelo porozni strukturi materiala in relativno visoki vsebnosti Ni (58,63 %). Pore, ki nastajajo med razpadom oksalata zaradi izhajanja plinov, se oblikujejo poleg zrn ZrO_2 (slika 1). S tem je kontakt med zrn ZrO_2 slabši, kar oteži njihovo sintranje in tako zmanjšuje mehansko trdnost materiala. Tridimenzionalna struktura YSZ ne prenese pritiskov, ki nastanejo med redukcijo NiO do Ni. Tudi pri vzorcu X4 je zaradi izredno velike poroznosti materiala zmanjšana njegova mehanska trdnost, kar ima za posledico v krčenje med redukcijo (slika 2). Vzorec X4 vsebuje pred tabletiranjem največji delež $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2,21\text{H}_2\text{O}$, zato je tudi množina sproščenih plinov v tem primeru največja.

Pri prevelikem dodatku $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (več kot 4,5 g $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2,21\text{H}_2\text{O}$ na 2,0 g NiO-YSZ) pride med

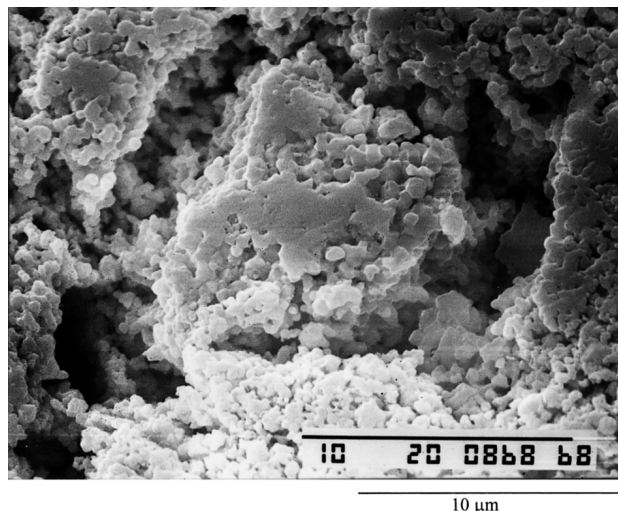
**Slika 2:** Mikrostruktura vzorca X4 po termični obdelavi (sintranje in redukcija), ugotovljena s SEM pri 5000-kratni povečavi

Figure 2: Microstructure of sample X4 after thermal treatment (sintering and reduction)

termično obdelavo tabletiranega vzorca do porušitve strukture. Zaradi relativno velike množine izhajajočih plinov (na en mol $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2,21H_2O$ se teoretično sprosti 6,2 mola plinskih produktov) se tableta zdrobi.

Na kontinuirnost Ni-faze v kompozitnem materialu lahko sklepamo iz meritev električne prevodnosti. Vzorci, ki imajo večje vrednosti specifične električne prevodnosti ($\log \sigma > 0$), kažejo na kontinuirnost nikljeve faze. Nasprotno, vzorci, kjer je vrednost $\log \sigma$ negativna, kažejo, da je nikljeva faza vsaj na nekaterih mestih prekinjena in da je na teh mestih namesto elektronskega načina prevajanja prevladujoč ionski. Vzorci X1 - X3 so električno prevodni, kar kaže na podobno vedenje kot v primeru kompozita, pripravljenega s sol-gel sintezo. Manjša razlika vrednosti $\log \sigma$ med vzorcem, pripravljenimi s sol-gel sintezo, in vzorci, pripravljenimi z mešanjem $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ in NiO-YSZ, je verjetno indikacija boljšega kontakta med zrnji Ni v kompozitu, pripravljenem s sol-gel sintezo. Vzorec X4 z deležem Ni v kompozitu 40,38 % ne kaže več na prevladujoč elektronski način prevajanja. Vrednost $\log \sigma$ pri 1000°C je za vzorec X4 podobna kot pri pripravi kompozitnih materialov Ni-YSZ kompozitnih materialov s sol-gel sintezo, kjer je bil delež Ni v končnem kompozitnem materialu tako nizek, da Ni ne tvori več kontinuirne faze (manj kot 26,06 %).

4 SKLEP

Mikrostruktura komponent je odločilnega pomena za uspešno delovanje gorivne celice. Anodna plast mora biti elektronsko prevodna in hkrati tudi porozna in permeabilna za reaktante in produkte elektrokemijske reakcije. Poroznost anodne plasti lahko precej povečamo, če v anodni material primešamo cirkonijev oksalat. $Zr(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ med termično obdelavo razpade ob izhajanju relativno velike množine plinov (H_2O , CO_2 in CO), ki oblikujejo poleg zrn ZrO_2 številne pore, kar zagotovi bolj izraženo trojno fazno mejo ionski prevodnik - elektrokatalizator - gorivo. Če je delež $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2,21H_2O$ pri pripravi anodnega kompozita prevelik, lahko med toplotno obdelavo izhajajoči plini zdrobijo tabletirani vzorec.

5 LITERATURA

- ¹ F. Gross, Solide Oxide Fuel Cells R & D in Europe, in *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of The European Communities, (Ed. F. Grosz and P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, Greece, **1991**, 7-23
- ² S.P.S. Badwal and K. Foger, Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review, *Ceramic International*, 22 (**1996**) 257-265
- ³ M. Hrovat and J. Holc, *Elektrotehniški vestnik*, 61 (**1994**) 5, 292-306
- ⁴ N.Q. Minh, High Temperature Fuel Cells, Part 2: The Solid Oxide Cell, *Chemtech*, 2 (**1991**) 120-126
- ⁵ E. Fendler, R. Henne and M. Lang, SOFC Anode Layers with Controlled Porosity by Vacuum Plasma Spraying, in *Proc. 1st European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Vol. 1*, Druckerei J. Kinzel, Göttingen, (Ed. U. Bossel), Lucerne, Switzerland, **1994**, 629-631
- ⁶ T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwata, Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 137 (**1990**) 10, 3042-47
- ⁷ J. Etienne, A. Larbot, C. Guizard, L. Cot and J.A. Alary, Preparation and Characterization of Zirconyl Oxalate Gel, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 125 (**1990**) 224-229
- ⁸ G. Gritzner and P. Steger, Y_2O_3 - CeO_2 -Doped ZrO_2 Ceramics from Coprecipitated Oxalate Precursors, *Journal of the European Ceramic Society*, 12 (**1993**) 461-466
- ⁹ J. Etienne, A. Larbot, A. Julbe, C. Guizard and L. Cot, A Microporous Zirconia Membrane Prepared by the Sol-Gel Process from Zirconyl Oxalate, *Journal of Membrane Science*, 86 (**1994**) 95-102
- ¹⁰ A.K. Sharma and N.K. Kaushik, Thermal Studies on Titanyl and Zirconyl Oxalates. A Review, *Thermochimica Acta*, 83 (**1985**) 347-376
- ¹¹ J. Maček and M. Marinšek, The Preparation of Nickel/Zirconia Dispersions from Nickel Hydroxide/Hydrous Zirconium Oxide Gel-Precipitate Precursors: Influence of the Reaction Conditions on the Characteristics, *Informacije Midem*, 26, 2 (78), Ljubljana, **1996**, 86-93
- ¹² G. Gongyi, N.Z. Fang and C. Yuli, Crystallizability and Sinterability of a Precursor Prepared by Oxalate Method in Ethanol Solution, *Journal of Materials Science*, 26 (**1991**) 3511-3516
- ¹³ J.L. Shi and Z.X. Lin, Preparation of ZrO_2 Powder by Oxalate Precipitation, *Solid State Ionics*, 32/33 (**1989**) 544-549
- ¹⁴ T. Gangadevi, M.S. Rao and T.R.N. Kuty, Thermal Decomposition of Zirconyl Oxalates. Part II. Thermal Decomposition of Zirconyl Oxalic Acid, Ammonium Zirconyl Oxalate, Zirconyl Oxalate and its Mixture with Barium Oxalate, *Indian J. Chem.*, 19A (**1980**) 4, 303-308