

[TUDI] KOMPATIBILNOSTI ANODNEGA MATERIALA IN ELEKTROLITA ZA VISOKOTEMPERATURNE GORIVNE CELICE; VPLIV ZAH^ETNE SESTAVE PRAHOV IN TEMPERATURE SINTRANJA NA MIKROSTRUKTURNE LASTNOSTI

COMPATIBILITY OF ANODE AND ELECTROLITE MATERIALS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS; INFLUENCE OF PRECURSOR COMPOSITIONS AND SINTERING TEMPERATURES ON MICROSTRUCTURE CHARACTERISTICS

MARJAN MARIN[EK, J. MA^EK

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, A{k(er-eva 5, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Anodni kompozitni materiali Ni-YSZ in elektrolit YSZ (10 mol% Y_2O_3) so bili pripravljene z uporabo gelske precipitacijske metode iz vodnih raztopin odgovarjajo-ih kloridov pri 97°C. Pred sintranjem so bili pripravljene geli termi-no obdelani (su{eni in kalcinirani) ter stisnjeni v tablete. Po sintranju v vzorcih ni bilo opaziti razslojevanja med posameznimi plastmi. Tudi po redukciji NiO do Ni, v kosintranih vzorcih YSZ in kompozitov NiO-YSZ, kjer vsebnost niklja v kon-nem materialu Ni-YSZ ni presegla 50 vol%, je bila med plastema opa'ena dobra adhezivnost in sinterabilnost. Z redukcijo NiO do Ni postane anodni material porozen, medtem ko elektrolit YSZ ohrani razmeroma visoko relativno gostoto. Mikrostrukturne in nekatere morfolo{ke lastnosti kosintranih vzorcev ter -istih izhodnih spojin smo spremljali s SEM-analizo ter analizo porazdelitve velikosti delcev na laserskem analizatorju. Poleg zahtevanih mikrostrukturnih lastnosti morajo imeti kermeti Ni-YSZ, namenjeni za pripravo anod v visokotemperaturnih gorivnih celicah (SOFC), tudi primerne elektri-ne lastnosti. Uporovne kerakteristike elektrod, kakor tudi posameznih materialov ter kosintranih vzorcev, so bile ugotovljene z impedan-nimi meritvami z izmeni-nim tokom.

Klju-ne besede: anoda SOFC, elektrolit SOFC, kosintrani materiali, elektronska mikroskopija, elektri-na prevodnost

The anode Ni-YSZ composites and the electrolyte YSZ (10 mol% Y_2O_3) materials were prepared by the gel-precipitation method from an aqueous solution at 97°C and by subsequent thermal treatment of the prepared powders. The thermally treated samples were prior to the sintering pressed into tablets. After the sintering no lamination of layers was observed. The adhesion of the individual layers was preserved after the reduction of NiO to Ni as well. Because the sintered non-reduced samples are rather dense, the volume contraction during the reduction of NiO to Ni increases the porosity of the samples. The microstructure and some of the morphological properties of the cosintered samples, as well as of those the pure precursors, were monitored using SEM and particle size distribution measurements. Beside the desired microstructural properties the appropriate electrical properties contribute also to the suitability of Ni-YSZ composites for SOFC anode materials. Some of the electrical properties of the cosintered samples and precursors were followed by the AC impedance measurements.

Key words: SOFC anode, SOFC electrolyte, cosintering, SEM investigation, electrical conductivity

1 UVOD

Eden izmed glavnih problemov pri razvoju materialov za visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom (SOFC) je prilagoditev temperaturnih razteznostnih koeficientov (TEC) vseh njenih sestavnih delov, tako da med delovanjem celice ne prihaja do razslojevanja med posameznimi sestavnimi deli¹. V planarni izvedbi SOFC so zdru'ene {tiri razli-ne plasti celice: katoda perovskitnega tipa, kompozitna anoda kovina - keramika (kemijsko je anoda nikelj - z itrijem stabiliziran cirkonijev oksid Ni-YSZ), elektrolit na osnovi YSZ, ki se nahaja med elektrodama, posamezne celice pa so med seboj povezane z vmesnikom perovskitnega tipa². Ker velike razlike v TEC posameznih sestavnih delov celice bistveno skraj{ajo njeno 'ivljensko dobo morajo imeti materiali, ki se uporabljajo v SOFC, v {irokem temperaturnem intervalu (navadno do 1300°C) podobne kerakteristike sintranja in podobne TEC.

V anodnem materialu je nikelj kot elektrokatalizator za zagotovitev anodne reakcije, medtem ko ima YSZ v glavnem vlogo moderatorja mehanskih lastnosti. Sestava anodnega materiala je pravzaprav kompromis med 'eljo po -im ve-ji prevodnosti, se pravi -im ve-ji volumski koncentraciji niklja in po -im bolj{i dolgoro-ni stabilnosti, kar pomeni -im manj{i dele' niklja. Zaradi relativno velikih razlik v TEC (nikelj ima ve-ji TEC kot YSZ) obstaja mo'nost delaminacije elektrolita in anodne plasti med samo pripravo SOFC in njenim kasnej{im obratovanjem. Ker TEC anodne plasti nara{-a linearno z ve-anjem dele'a niklja v njem, ima porozna elektroda z vsebnostjo Ni ve-jo kot 30 vol% 'e znatno ve-ji TEC kot YSZ^{3,4}. Za zmanj{anje mo'nosti delaminacije anodne plasti in vmesnika je bilo predlo'eni nekaj re{itev, npr.: izbolj{ana zlomna 'iljavost elektrolita, ki naj bi prenesla napetosti v razlikah TEC⁵, prilagoditev debelin posameznih plasti celice⁴, alternativna mikrostruktura anode, ki naj bi vklju-ovala delce YSZ {iroke velikostne po-

razdelitve⁶ ter pazljivo izbrana kemijska sestava anodnega materiala⁷.

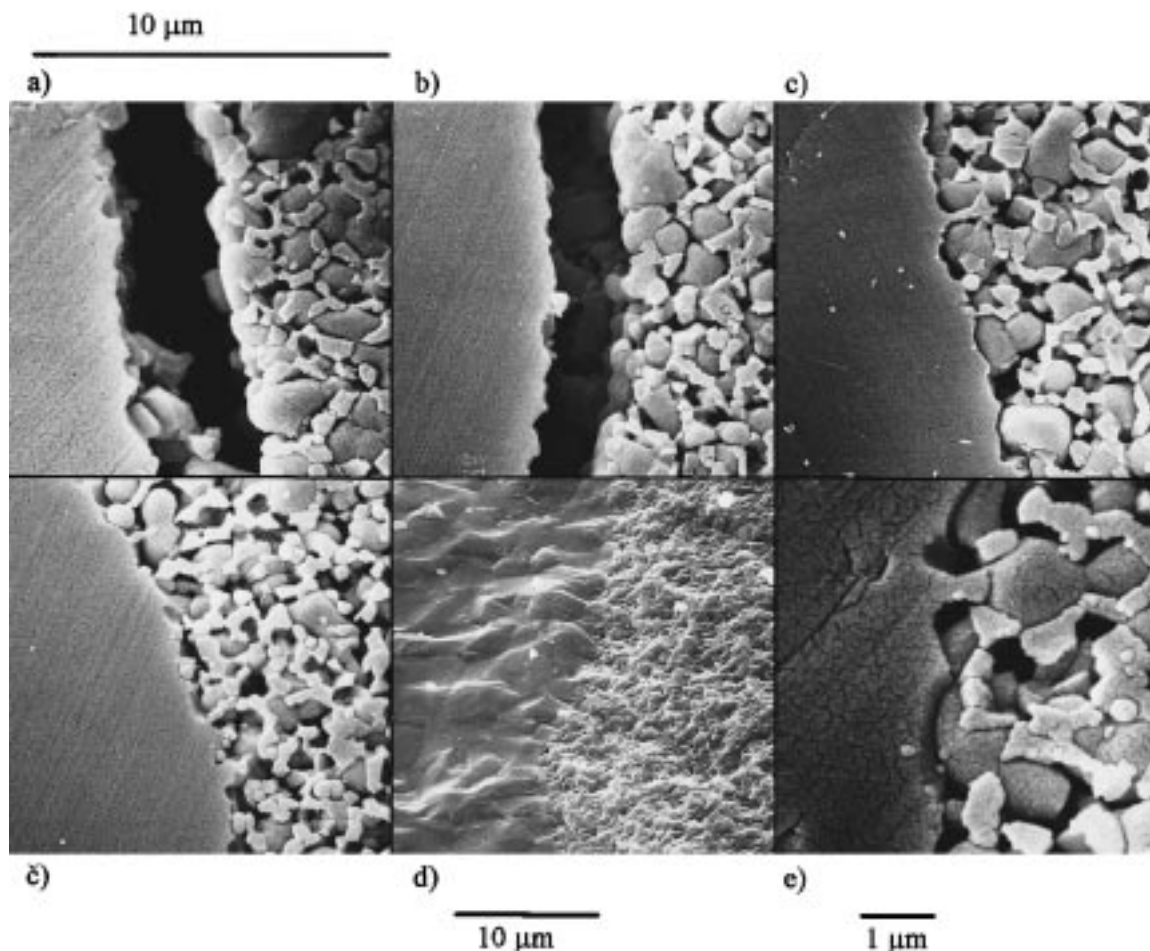
2 EKSPERIMENTALNI DEL

Anodni material Ni-YSZ ter elektrolit YSZ sta bila pripravljena s termi-no obdelavo me{anih gelov Ni-Y-Zr oziroma Y-Zr, dobljenih po koprecipitacijski metodi⁸. Su{eni me{ani geli so bili, po kalcinaciji pri 950°C in pred sintranjem pri 1300°C 2 uri, stisnjeni v tabletko bodisi kot anodni material oziroma elektrolit, lo-eno bodisi skupaj (premer tabletk je bil 6 mm, tlak stiskanja 49 MPa). Lastnosti sintranja vzorcev smo spremljali s segrevalnim mikroskopom (Tabela 1). Za ugotavljanje kompatibilnosti anodne plasti in elektrolita so bili kalcinirani vzorci pred mikroskopiranjem z vrstnim elektronskim mikroskopom stisnjeni (anodna plast na elektrolitu) in sintrani pri 1300°C 10 ur. Pred meritvami elektronske prevodnosti z izmenično impedančno spektroskopijo (na Kemijskem in{titutu v Ljubljani, frekvenčno

območje od 20 Hz do 1 MHz, v atmosferi Ar/H₂) so bili vsi vzorci reducirani pri 1000°C 2 uri v atmosferi Ar/H₂, 4 vol%.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Anoda v SOFC ima kompleksno strukturo, ker morata biti obe, tako nikljeva kakor tudi YSZ faza, kontinuirni. Poleg omenjenih lastnosti mora biti anoda porozna in permeabilna za reaktante ter plinske produkte anodne elektrokemijske reakcije. Elektrolit, po drugi strani, naj ima -im večjo ionsko prevodnost ter -im gostejšo strukturo, da ne pride do me{anja plinov z anodne in katodne strani. Anodni material in elektrolit sta po kemijski sestavi podobna (oba vsebujeta YSZ fazo), vendar se razlikujeta v TEC, ker anodni material vsebuje kovinski nikelj (anoda ima večji TEC kot elektrolit YSZ). Če so razlike v TEC med anodo in elektrolitom prevelike, se lahko sestavna dela celice razslojita. Bistvenega pomena je, da za potencialne sestavne dele



Slika 1: Mikrostruktura kosintranjih vzorcev vzdolž fazne meje elektrolit/anoda (elektrolit na levi strani posnetkov, anoda na desni) a) vzorec B, b) vzorec C, c) vzorec ^, -) vzorec D (posnetki a-- so posneti pri 5000 kratni pove-avi), d) fazna meja nereduciranega vzorca C YSZ/NiO-YSZ pri 2000 kratni pove-avi ter e) fazna meja YSZ/Ni-YSZ vzorca ^ pri 10000 kratni pove-avi

Figure 1: The phase boundary microstructure of cosintered samples (electrolyte on the left hand side / anode on the right hand side) a) Sample B, b) Sample C, c) Sample ^, -) Sample D (the microstructures a-- were taken at the magnification 5000), d) the phase boundary of non-reduced Sample C at the magnification 2000 and e) the phase boundary YSZ/Ni-YSZ of Sample ^ at the magnification 10000

Tabela 1: Kemijska sestava vzorcev, dimenzijska sprememba med sintranjem ter specifi-na elektri-na prevodnost pri 1000°C

Vzorec	Dele' NiO v vzorcu po sintranju (mas.%)	$\Delta L/L_{\text{sintranja}}$ (%)	Dele' Ni v vzorcu po redukciji (mas.%)	$\Delta V_{\text{redukcije}}$ (%)	$\log \sigma_{1000^\circ\text{C}}$ (σ v Scm^{-1})
A	100 (-isti NiO)	19.1	100		0.41
B	86.0	18.7	82.8	-4.9	0.39
C	79.5	18.2	75.2	-2.5	0.37
D	60.8	17.8	54.1	0	0.36
E	48.1	16.6	42.1	0	0.35
F	0 (-isti YSZ)	10.6	0	0	-2.15

SOFC izberemo anodni material in elektrolit, ki se skozi širok temperaturni interval vede podobno. Za spremljanje dimenzijskih sprememb elektrolita YSZ in anodnih materialov Ni-YSZ smo uporabili segrevalni mikroskop Leitz - Wetzlar. Rezultati kr-enja kalciniranih in tabletiranih materialov med sintranjem so zbrani v **tabeli 1**.

Primerjava relativnih skr-kov sintranja poka'e, da ve-ji dele' NiO v vzorcu pove-uje kr-enje materiala. Tako je relativni skr-ek sintranja -istega NiO pribli'no dvakrat ve-ji od skr-ka YSZ. Po drugi strani pa poteka kr-enje materiala v vzorcih A-C, ki so najbolj bogati z nikljevo fazo, zaradi sintranja nikljeve faze, tudi med redukcijo. Kr-enje materiala med redukcijo je pokazatelj, da faza YSZ ni zvezna in da kot tak{na ne vzdr'i pritiskov kontrakcije sintranja nikljevih delcev med redukcijo. Na zveznost nikljeve faze, po drugi strani, ka'e podatek o specifi-ni elektri-ni prevodnosti reduciranih vzorcev. Vzorci A-D so elektri-no prevodni, torej je vzpostavljen kontakt med nikljevimi delci, ker je nikljeva faza zvezna.

Anodni kompozitni materiali B-D so bili stisnjeni tudi z elektrolitom YSZ (YSZ - vzorec E) ter sintrani, kot je opisano v eksperimentalnem delu. Razvidno je (**Slika 1a in b**), da pride v anodnih materialih (vzorca B in C), bogatih z nikljevo fazo med termi-no obdelavo vzdol' fazne meje do pokanja kosintranega materiala YSZ/Ni-YSZ. Razslojevanje anodne plasti in elektrolita se, glede na SEM posnetke vzorca C (**Slika 1d**), zgodi med termi-no obdelavo v reduktivni atmosferi. Pred temperaturno programirano redukcijo na fazni meji YSZ/NiO-YSZ med elektrolitom in nereducirano anodno plastjo ni opaziti razpoka. Po redukciji se nato pri povi{ani temperaturi nikljeva faza sintra. Pogrobitve zrn nikljeve faze povzro-i napetosti na fazni meji elektrolit-anoda. ^e faza YSZ ni zvezna, se kot tak{na tudi ne more upreti kr-enju celotne anodne plasti, pri -emer se pojavijo napetosti na fazni meji anoda - elektrolit. Z ve-anjem dele'a nikljeve faze v anodnem materialu postaja nad mejo zveznosti faze YSZ kr-enje kompozita med redukcijo znatnej{e. S kr-enjem anodnega materiala se na fazni meji pojavijo razpoke. Dele' niklja v anodnem materialu, pod katerim {e ni bilo opazno razslojevanje komponent, je 54.06% (**Slika 1c**). V vzorcih z ve-jim dele'em niklja v anodnem kompozitu Ni-YSZ se med termi-no obdelavo med anodno plastjo in elektrolitom pojavijo razpoke (**Slika 1a in b**).

V kosintranjih vzorcih tvori elektrolit med sintranjem (1300°C, 10 ur) gosto strukturo brez opaznih ve-jih por. V anodni plasti sta opazni dve trodimenzionalni podmere'i nikljeve in YSZ-faze. Poroznost anodne plasti je zagotovljena z redukcijo NiO do kovinskega niklja. Med samo redukcijo izgubi relativno gosta struktura anodnega kompozita del mase, pri -emer nastane poleg nikljevega delca pora, -e seveda ni kontrakcije anodne plasti. Pretirano rast nikljevih delcev pri delovni temperaturi SOFC ($\approx 1000^\circ\text{C}$) prepre-i matrica YSZ. Enakomerna porazdelitev nikljeve faze znotraj matrice YSZ zagotovi tudi enakomerno porazdelitev por. Tak{na mikrostruktura anodne plasti je pri poteku elektrokemijske oksidacije goriva ugodna, saj kar v najve-ji meri zagotovi dobro izra'eno trojno fazno mejo YSZ elektrolit - elektrokatalizator Ni - gorivo H_2 , kar je ugodno za elektrokemijsko pretvorbo energije reaktantov v elektri-no delo.

4 SKLEP

Za pripravo anodnih kompozitnih materialov Ni-YSZ in elektrolita YSZ (10 mol% Y_2O_3) je bila uporabljena gelska precipitacijska metoda. Tabletirani termi-no obdelani me{ani geli so bili 10 ur kosintrani pri 1300°C. Sintranje, ne glede na kemijsko sestavo anodnega materiala in elektrolita, ne vodi do razslojevanja obeh komponent celice. Delaminacija posameznih plasti je v najve-ji meri posledica kontrakcije anodne plasti med redukcijo NiO do Ni. V primeru, ko faza YSZ v anodni plasti ni zvezna, pride med omenjeno redukcijo do kr-enja materiala, kar ima za posledico nastajanje razpoka vzdol' fazne meje anoda - elektrolit. ^e ni pretirane pogrobitve nikljevih zrn v reduciranem anodnem materialu, zagotovi redukcija tudi zahtevano poroznost. Eksperimentalno ugotovljena mejna vrednost Ni v anodnem materialu, ki {e zagotovi dober kontakt med delci Ni in YSZ ter s tem kontinuirnost tako nikljeve kakor tudi YSZ-faze, je bila 54.06 mas.%.

Zahvala

Avtorja se zahvaljujeta Ministrstvu za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, ki je financiralo raziskovalno delo.

5 LITERATURA

- ¹ J. Gerretsen, A. Mackor, J. P. G. M. van Eijk and T. P. M. Koster, Standardization of Thermal Expansion Coefficient (TEC) Measurements for Testing the Compatibility of SOFC Components, *in Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFC*, Ed. by F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, Athens, (1991) 159-166
- ² M. Hrovat and J. Holc, Kerami-ni materiali za visokotemperaturne gorivne celice - literaturni pregled, *Elektrotehni{ki vestnik*, 61 (1994) 5, 292-306
- ³ N. Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993) 3, 563-588
- ⁴ S. Majumdar, T. Claar and B. Flandermeyer, Stress and Fracture Behavior of Monolithic Fuel Cell Tapes, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (1986) 628-33
- ⁵ J. P. Singh, A. L. Bosak, D. W. Dees and C. C. McPheeters, Improved Fracture Toughness of ZrO₂ Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell, *in 1988 Fuel Cell Seminar Abstracts* (Long Beach, CA, Oct. 23-26, 1988, Courtesy Associates, Washington, DC, 1988, 145-48
- ⁶ H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori, N. Mori, T. Watanabe, T. Horita, N. Sakai, H. Yokokawa and M. Dokiya, Anode Materials; Properties of Ni-YSZ with New Conceptual Microstructure, *in Proc. of 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Ed. by B. Thorstensen, Proc. Vol. 1, Oslo, Norway, 1996, 453-462
- ⁷ M. Marin{ek and J. Ma-ek, Microstructure Development of Ni-YSZ Composite Materials Prepared by Gel-Precipitation Method, *Key Engineering Materials*, 132-136 (1997) 948-951
- ⁸ J. Ma-ek and M. Marin{ek, 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 (1996) 2(78), 86-93