

REAKCIJE MED ANODNIM MATERIALOM IN MATERIALOM ZA VMESNIK V VISOKOTEMPERATURNIH GORIVNIH CELICAH

REACTIONS BETWEEN ANODIC AND INTERCONNECT MATERIALS IN SOLID OXIDE FUEL CELLS

Marjan Marinšek, Klementina Zupan, Jadran Maček

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, Ljubljana

Prejem rokopisa – received: 1998-11-10; sprejem za objavo – accepted for publications: 1998-12-08

Z rentgensko praškovo difrakcijo, elektronsko mikroskopijo in elementno porazdelitvijo blizu fazne meje smo študirali kompatibilnost anodnega materiala (kompozit Ni in z Y_2O_3 stabiliziranega ZrO_2) in materiala za vmesnik (lantanov stroncijev kromit - LSC ali lantanov kalcijev kromit - LCC) v visokotemperaturnih gorivnih celicah. Izkazalo se je, da na fazni meji anodni kompozit - LSC vmesnik med termično obdelavo pri $1300^\circ C$ lahko nastaja nova faza $SrZrO_3$. Pri uporabi materiala LCC po 10 urni obdelavi pri $1300^\circ C$ z rentgensko praškovo analizo nismo identificirali nastanka $CaZrO_3$. Elementna porazdelitev blizu fazne meje je pokazala, da med kosintranjem anodne plasti in LCC- ali LSC-materiala za vmesnik kromova faza uide preko fazne meje. Na anodni strani je bil poleg kromove faze opažen tudi signal kalcija ali stroncija.

Ključne besede: SOFC, anoda, vmesnik, difuzijski člen

Chemical and sintering compatibility of the anodic material (composite of Ni and Y_2O_3 stabilized ZrO_2 -10Ni/YSZ) and the interconnect material (lanthanum strontium chromite - LSC or lanthanum calcium chromite - LCC) materials were monitored using X-ray diffraction, SEM analysis and element mapping at the phase boundary. It was shown, that a second phase of $SrZrO_3$ can appear after the thermal treatment at $1300^\circ C$, if LSC is used as an interconnect. In the case of LCC as an interconnect material no $CaZrO_3$ was detected at the phase boundary after the thermal treatment. According to the element mapping the chromium phase can diffuse across the phase boundary from the interconnect into the anodic layer. Near the phase boundary in the anodic material the element mapping reveals the presence of calcium or strontium as well.

Key words: SOFC, anode, interconnect, diffusion couple

1 UVOD

Visokotemperaturne gorivne celice (SOFC) so zaradi zelo visoke učinkovitosti energijske pretvorbe (50 - 60%), relativno preprostih izvedb in uporabe različnih goriv ene izmed najbolj obetajočih energijskih pretvornikov¹⁻³. Vendar pa je za delovanje SOFC pri obratovalnih temperaturah (okoli $1000^\circ C$) treba rešiti nekatere probleme, povezane s kemijsko kompatibilnostjo materialov⁴⁻⁶. V različnih izvedbah SOFC sta materiala za vmesnik in gorivno elektrodo v direktnem kontaktu. To pomeni, da moramo za doseganje primernih karakteristik SOFC zagotoviti dober električni stik med njima in kemijsko stabilnost obeh materialov, še posebno ob fazni meji. Kot anodni material se največkrat uporablja kompozit niklja in z itrijevimi oksidom stabiliziranega cirkonijevega oksida (Ni-YSZ kermet)^{3,7}, medtem ko je najbolj široko uporabljen material za vmesnik dopiran lantanov kromit ($La_{1-x}A_xCr_{1-y}B_yO_3$; A = Ca, Sr, B = Mg)^{3,8}. Na fazni meji anoda/vmesnik lahko pri povišanih temperaturah zaradi kemijskih interakcij med anodnim materialom in materialom za vmesnik nastajajo nove faze, kot so: $CaZrO_3$, $SrZrO_3$, $NiCr_2O_4$ ali $La_2Zr_2O_7$. Le te so, v primerjavi s čistimi materiali Ni-YSZ in $La_{1-x}A_xCr_{1-y}B_yO_3$, zaradi relativno visoke specifične električne upornosti neželene⁹. Spremembe električnih lastnosti SOFC so še posebej opazne, kadar na novo

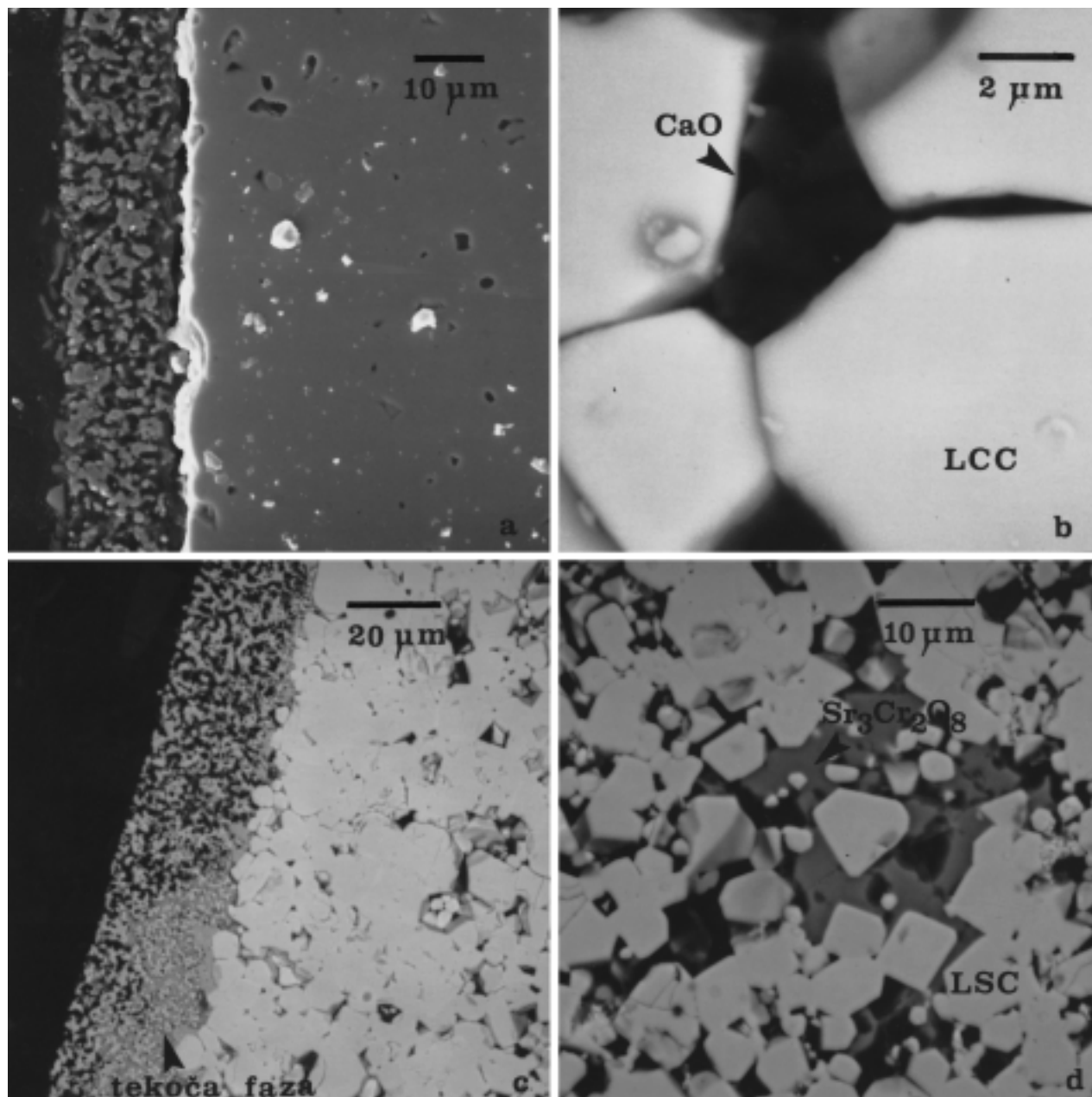
nastala, relativno slabo prevodna faza tvori kontinuirno plast vzdolž celotne fazne meje. V tem primeru se električna upornost plastne strukture SOFC zelo poveča.

Namen dela je bil študij reakcij in difuzijskih procesov na fazni meji med anodnim materialom in materialom za vmesnik (Ni-10YSZ/ $La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$ in Ni-10YSZ/ $La_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,98}O_3$).

2 EKSPERIMENTALNI DEL

Kompozitni material Ni-YSZ je bil pripravljen po metodi gelske precipitacije iz vodne raztopine odgovarjajočih kovinskih kloridov. 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 $120^\circ C$ in nato kalcinirali pri $950^\circ C$ 2 uri. Dodatek itrijeve začetne snovi v štartni raztopini je zagotovil končno molsko razmerje Y_2O_3 proti ZrO_2 10:90 (10YSZ). Kalciniran vzorec je bil sintran in reduciran. Delež kovinskega niklja v kermetu Ni-10YSZ je bil po termični obdelavi 54,06 % (42,28 vol.%).

Materiala za vmesnik $La_{0,7}Sr_{0,3}CrO_3$ (LSC) in $La_{0,7}Ca_{0,3}Cr_{0,98}O_3$ (LCC) sta bila pripravljena po metodi zgorevalne sinteze iz vodnih raztopin odgovarjajočih kovinskih nitratov in citronske kisline. Razmerje citronske kisline in nitratnih ionov je bilo v začetni



Slika 1: Slike sekundarnih in odbitih elektronov: a) SEI difuzijskega člena LCC/Ni-10YSZ, b) BEI sintranega in poliranega LCC-materiala, c) SEI difuzijskega člena LCS/Ni-10YSZ, d) BEI sintranega in poliranega LSC-materiala

Figure 1: Electron images: a) SEI of diffusion couple LCC/Ni-10YSZ, b) BEI of sintered and polished LCC material, c) SEI of diffusion couple LCS/Ni-10YSZ, d) BEI of sintered and polished LSC material

raztopini 0,18. Po sintezi sta bila oba materiala kalcinirana (LSC 4 ure pri 650°C in LCC 4 ure pri 850°C in 2 uri pri 1100°C) ter sintrana.

Difuzijski členi anoda/vmesnik so bili pripravljene s sitotiskom (screen printing). Ker so oksidni prahovi v zelenem stanju med termično obdelavo bolj reaktivni kot sintrani materiali, so bile za tiskanje uporabljene tabletirane in pedsintrane podlage (premer tabletk 6 mm, tlak stiskanja 100 MPa), natisnjena plast pa je bila

pripravljen iz oksidnih prahov v zelenem stanju. LSC-podlaga je bila pedsintrana 17 ur pri 1600°C (**Vzorec A**), LCC pa 10 ur pri 1300°C (**Vzorec B**). Na LSC- in LCC-podlago je bila natisnjena anodna plast NiO-10YSZ v dveh zaporednih procesih tiskanja. Potiskani vzorci so bili sušeni 5 min na zraku in 15 min pri 150°C ter nato sintrani 10 ur pri 1300°C. Redukcijo NiO do Ni smo izvajali 2 uri pri 1000°C v atmosferi Ar - 10 vol.% H₂.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Zamenjava lantana s stroncijem ali kalcijem v perovskitni strukturi LSC- oziroma LCC-materiala zelo izboljša njuno sinterabilnost in električne lastnosti^{10,11}. Specifična električna prevodnost σ nedopirnega LaCrO_3 pri 850°C, merjena v zraku, je bila 0,11 Scm^{-1} . Podstehiometrija na mestu kroma in zamenjava dela La s Ca ali Sr pri enakih razmerah meritve je povečala specifično električno prevodnost materiala na vrednost $\sigma_{\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_3} = 33,5 \text{ Scm}^{-1}$ oziroma $\sigma_{\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3} = 34,2 \text{ Scm}^{-1}$. S tem se je specifična električna prevodnost vmesnika zelo približala vrednosti σ za anodni material ($\sigma_{\text{Ni-10YSZ}}^{850^\circ\text{C}} = 28,3 \text{ Scm}^{-1}$; merjeno v Ar/H_2). Po drugi strani se je z dopiranjem LaCrO_3 izboljšala tudi njegova sinterabilnost. Nedopiran LaCrO_3 se je med deseturnim sintranjem pri 1300°C zgostil do 54 % teoretične gostote, medtem ko sta $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ in $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_3$ dosegla 94% oziroma 98% teoretične gostote ($\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_3$ je bil sintran 10 ur pri 1300°C, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CrO}_3$ pa 17 ur pri 1600°C). Anodni material NiO-10YSZ je po deseturnem sintranju pri 1300°C dosegel 97% teoretične gostote.

Materiala LSC in LCC se sintrata preko tekoče faze. Pri materialu LCC se sekundarna faza pojavi po kalcinaciji pri 850°C kot CaCrO_4 in pri 1061°C razpade ter tvori talino $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$. $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ preko difuzije kalcijevih in kromovih ionov iz taline reagira z $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$ in hkrati postaja bogatejši s Ca. Produkt te reakcije je v končni fazi nastanek zrn CaO na stičišču treh mej med zrni $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Cr}_{1-y}\text{O}_3$ (Sliki 1a in 1b). LSC-material po sintranju vsebuje kot sekundarno fazo Sr_2CrO_4 . Med sintranjem LSC-materiala se sčasoma pri približno 650°C Sr_2CrO_4 pretvori v drugo sekundarno fazo SrCrO_4 , katere vsebnost se z višanjem temperature zmanjšuje, nastaja pa talina, ki pospešuje sintranje kromita (Sliki 1c in 1d).

Glede na analizo EDS je sestava svetlejšje faze v LSC-sintranem vzorcu $\text{La}_{0,76}\text{Sr}_{0,31}\text{CrO}_3$ in približno odgovarja nominalni izhodni sestavi vzorca. Tekoča faza je verjetno spojina $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$, v kateri pa je raztopljeno 3,68% La_2O_3 . Velika svetla zrna v LCC-vzorcu imajo sestavo $\text{La}_{0,73}\text{Ca}_{0,31}\text{Cr}_{0,98}\text{O}_3$, temno zrno med LCC-zrni, ki imajo približno nominalno sestavo, pa je CaO .

Tekoča faza med sintranjem vpliva tudi na difuzijo elementov preko fazne meje iz materiala za vmesnik v anodni material. Analiza XRD pokaže Cr_2O_3 v anodni plasti tako pri Ni-10YSZ/LCC kakor tudi v difuzijskem členu Ni-10YSZ/LSC (Diagram 1). Na fazni meji difuzijskega členu Ni-10YSZ/LSC se pojavi nova faza SrZrO_3 , medtem ko se kalcij iz LCC-vmesnika, zaradi mnogo boljše topnosti v ZrO_2 kot stroncij, ob difuziji preko fazne meje raztopi v anodnem materialu.

Difuzija nekaterih elementov preko fazne meje je povezana z difuzijo tekoče faze in s potekom morebitnih kemijskih reakcij. Difuzija kroma preko fazne meje iz vmesnika v anodno plast je, glede na rezultate elementne

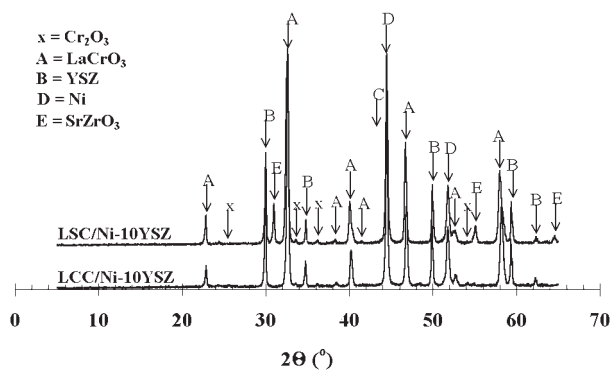


Diagram 1: Rentgenska praškovna analiza faz v difuzijskem členu Ni-10YSZ/LSC in Ni-10YSZ/LCC

Diagram 1: X-ray diffraction phase analysis in the Ni-10YSZ/LSC and Ni-10YSZ/LCC diffusion couples

porazdelitve, omejena zgolj na difuzijo tekoče faze¹². Stroncij po drugi strani tvori električno slabo prevodno plast SrZrO_3 , ki pa po 10 urnem sintranju pri 1300°C in dvurni redukciji pri 1000°C ni kontinuirna plast vzdolž celotne fazne meje. Specifična električna prevodnost difuzijskega členu Ni-10YSZ/LSC pri 1000°C, merjena v reduktivni atmosferi, je 5,8 Scm^{-1} , vzorec pa se še vedno, kljub nekaterim kemijskim in fizikalnim reakcijam med materiali, vede kot elektronski prevodnik ($\sigma_{\text{Ni-10YSZ/LCC}}^{1000^\circ\text{C}} = 6,3 \text{ Scm}^{-1}$).

4 SKLEP

Pojav tekoče faze med sintranjem materiala za vmesnik bistveno pripomore k njegovemu zgoščevanju, po drugi strani pa tekoča faza zmanjšuje napetosti med obema plastema zaradi različnih skrčkov in hitrosti sintranja materialov. Difuzija tekoče faze iz materiala za vmesnik v porozno anodno plast je najpomembnejši razlog prehajanja nekaterih elementov preko fazne meje. Difuzija kroma je omejena na difuzijo tekoče faze, ki je pri LCC-materialu $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$, pri LSC-materialu pa $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{O}_8$. Kalcij, ki difundira s tekočo fazo v anodno plast se raztopi v ZrO_2 , stroncij pa zaradi manjše topnosti tvori slabo prevodno fazo SrZrO_3 .

5 LITERATURA

- S. P. S. Badwal, K. Foger, Solid Oxide Fuel Cell Review, *Ceramic International*, 22 (1996) 257-265
- I. V. Yentekakis, S.G. Neophytides, A.C. Kaloyiannis and C. G. Vayenas, Kinetics of Internal Steam Reforming of CH_4 and Their Effect on SOFC Performance, in *Proc. 3rd International Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochemical Society, Inc., (Ed. S. C. Singhal, H. Iwahara), Honolulu, Hawaii, (1993) 904-912
- N.Q. Minh, High Temperature Fuel Cells, Part 2: The Solid Oxide Cell, *Chemtech*, 2 (1991) 120-126
- O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and M. Noda, Perovskite-Type Oxides as Oxygen Electrodes for High temperature Oxide Fuel Cells, *Solid State Ionics*, 22 (1987) 241-246

- ⁵ H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, Thermodynamic Analysis on Interface Between Perovskite Electrode and YSZ Electrolyte, *Solid State Ionics*, 40/41 (1990) 398-401
- ⁶ O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno and T. Kojima, Reactivity of Yttria Stabilized Zirconia with $(La_{1-x}A_x)MnO_3$ (A=Ca,Sr), in *Proc. Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells*, (Ed. S. C. Shintal), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1989) 242-253
- ⁷ H. Itoh, T. Yamamoto, M. Mori and T. Abe, Sintering Behavior and Performance of Anode Materials for SOFC, in *Proc. of 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC - IV)*, The Electrochemical Society, Inc., (Ed. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal), Yokohama-shi, Japan, (1995) 639-648
- ⁸ M. Mori, H. Itoh, N. Mori, T. Abe, N. Imanishi, Y. Takeda and O. Yamamoto, Reaction between Alkaline Earth Doped Lanthanum Chromite and Yttria Stabilized Zirconia, *Science and Technology of Zirconia V*, The Australia Ceramic Society, (1993) 776-785
- ⁹ T. R. Armstrong, L. A. Chick and J. L. Bates, Chemical Interactions Between Interconnect and Electrode Materials During Sintering in Solid Oxide Fuel Cells, in *Proc. 3rd International. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, The Electrochemical Society, Inc., (Ed. S. C. Singhal, H. Iwahara), Honolulu, Hawaii, (1993) 632-640
- ¹⁰ P. H. Duvigneaud, P. Pilate and F. Cambier, Factors Affecting the Sintering and the Electrical Properties of Sr-Doped $LaCrO_3$, *Journal of the European Ceramic Society*, 14 (1994) 359-367
- ¹¹ L. A. Chick, J. Liu, J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, D. E. McCready, G. D. Maupin, G. W. Coffey and C. A. Coyle, Phase Transitions and Transient Liquid-Phase Sintering in Calcium-Substituted Lanthanum Chromite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 8, 2109-2120
- ¹² M. Marinšek, K. Zupan and J. Maček, Improvement of Sintering Conditions of Cofire Processing of SOFC Anode and Interconnect Materials, in *Proc. 34th International Conference on Microelectronics Devices and Materials*, (Ed. M. Hrovat, D. Križaj, I. Šorli), MIDEM, Rogaška Slatina, Slovenia, (1998) 85-92