

# KOPRECIPITACIJSKA METODA ZA PRIPRAVO KERAMIČNIH MATERIALOV

## COPRECIPITATION METHOD FOR THE PREPARATION OF CERAMIC MATERIALS

**JADRAN MAČEK, M. MARINŠEK**

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kem. tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana

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

Kompozitne materiale niklja in z itrijevim oksidom stabiliziranega cirkonijevega oksida (YSZ) smo pripravili na dva načina, t. j. z mešanjem nikljevega oksida oziroma finega nikljevega prahu z YSZ prahom ali z metodo gelske-koprecipitacije iz vodnih raztopin odgovarjajočih kloridov z amoniakom. Produkta soobaranja smo sušili (120°C), kalcinirali (950°C) in mleli, sintrali pri (1300°C) ter reducirali v plinski mešanici Ar/4 vol% H<sub>2</sub> pri 1000°C. Na osnovi koprecipitacije dobljeni materiali kažejo na prelomu finejšo mikrostrukturo z velikostjo delcev okoli enega mikrometra. Izračuni na osnovi meritev XRD kažejo na to, da so ti delci sestavljeni iz okoli 10-20 nanometrov velikih kristalitov YSZ ter okoli 65-70 nm velikih kristalitov niklja.

Ključne besede: kompozitni materiali Ni-YSZ, SOFC, gelska-precipitacija, mešanje

The composite materials of nickel and with yttria stabilized zirconia (YSZ) were prepared by the two classic routes, e.g. by mixing of the nickel oxide or fine nickel powder with the YSZ powder and by the gel-coprecipitation method from the aqueous solutions of corresponding chlorides by ammonia. The products of the coprecipitation were dried (120°C), calcined (950°C), milled, sintered (1300°C) and reduced in a gas mixture of Ar/4 vol% H<sub>2</sub> at 1000°C. The coprecipitated products at the fracture reveal finer microstructure with particle sizes of around one micrometer. Calculations based on the XRD measurements infer that these particles are composed of around 10-20 nm large YSZ and around 65-70 nm large Ni crystallites.

Key words: composite materials Ni-YSZ, SOFC, gel-precipitation, mechanical mixing

### 1 UVOD

Hiter porast zanimanja za različne kompozitne materiale se je pokazal tudi pri iskanju in razvoju metod in procesov za pripravo takih materialov<sup>1</sup>. Željeno je, da se z neko metodo pripravi produkte z določenimi lastnostmi in da se jih da z modifikacijami v procesu prilagajati zahtevam uporabnikov, da proces ni preveč zahteven oziroma da so stroški za njegovo izvedbo sprejemljivi in primerljivi z drugimi. Kompozitni materiali so kombinacija najmanj dveh različnih materialov. V kombinaciji (sklopu) jih uporabljamo, da izkoristimo dominantne karakteristike obeh ali več materialov, ki sestavljajo kompozit. Precejšen, če že ne odločujoč vpliv na karakteristike in uporabnost takih kompozitov ima porazdelitev ene faze v drugi. Bolj grobe disperzije lahko pripravimo z mešanjem dveh materialov ali njihovih prekurzorjev, ki jih naknadno še obdelamo. Te disperzije lahko z naknadno mehansko obdelavo ali kakšnim drugim postopkom deloma še korigiramo, vendar težje v smeri bolj finih disperzij<sup>2</sup>. Bolj kot so delci prekurzorja majhni, bolj fine disperzije dobimo. Zelo fine disperzije dobimo pri uporabi zelo majhnih delcev, pri čemer moramo posebej paziti na homogenost produkta.

Pri raziskovalnem delu pripravljamo različne kompozitne materiale z dobrimi disperzijskimi karakteristikami s koprecipitacijskimi reakcijami iz vodnih in nevodnih raztopin. V primeru, da izhajamo iz raztopin različnih kationov, imamo izredno dobro začetno porazdelitev in homogenost prekurzorjev. Med naslednjimi fazami procesa se ta, skoraj idealna začetna porazdelitev,

do neke mere poruši, vendar je še vedno dosti boljša, kot če izhajamo iz mešanja dveh trdnih faz<sup>3</sup>. Na ta način smo pripravljali kompozite niklja in z itrijevim oksidom stabiliziranega cirkonijevega oksida (YSZ) s karakteristikami, ki ustrezajo uporabi takih materialov za anode v visokotemperaturnih gorivnih celicah (SOFC). Rezultate smo primerjali s produkti, dobljenimi z mešanjem nikljevega prahu ali nikljevega oksida z YSZ.

### 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Kompozitne materiale Ni-YSZ smo pripravljali z gelsko-koprecipitacijsko metodo in s kalcinacijsko metodo z mešanjem ločeno pripravljenih nikljevih in cirkonijevih izhodnih snovi. Pri pripravi kompozitnih materialov s kalcinacijsko metodo so bile začetne snovi pripravljene separatno (nikljev prah z obarjanjem s hidrazinom iz raztopin nikljevih soli v nevodnih medijih - vzorec A; YSZ ter NiO s termično obdelavo gelov, pripravljenih po metodi gelske-precipitacije - vzorec B). Homogenizacija kompozitnih materialov je bila opravljena v krogličnem planetarnem mlinu. Homogenizirani vzorci so bili termično obdelani pod enakimi pogoji kot kompoziti, pripravljani z gelsko-precipitacijsko metodo.

Soobaranja hidratiziranega cirkonijevega oksida, itrijevega hidroksida in nikljevega hidroksida smo izvajali v vodnem mediju pri 97°C iz raztopine odgovarjajočih kloridov. Kot obarjalni reagent smo uporabili amoniak (končna vrednost pH reakcijske mešanice je bila 8).

Dobljene mešane gele smo sušili (120°C, 6 ur), kalcinirali (950°C, 2 uri), mleli v krogličnem planetarnem mlinu, tabletirali (tlak stiskanja 49 MPa, premer tabletk 8 mm), sintrali (1300°C, 2 uri) ter reducirali (2 uri) v plinski mešanici Ar/4 vol% H<sub>2</sub> pri 1000°C (vzorca C in D).

### 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Metoda koprecipitacije dveh ali več kationov je zahtevnejša od precipitacije posameznega kationa, tako v preparativnem delu kot v možnostih prilagajanja lastnosti produkta specifičnim zahtevam. Razlog za to je v dejstvu, da pri kompozitih navadno združujemo materiale z dokaj različnimi lastnostmi. To pomeni, da se tudi lastnosti, kemizmi in vedenje prekurzorjev pri precipitacijskih reakcijah v dobršni meri razlikujejo. Izbira pogojev priprave je tako zožena na tisti presek reakcijskih pogojev, ki odgovarja obema nosilcema lastnosti kompozita. Pri Ni/YSZ kompozitu nam daje nikelj ustrezne elektrokatalitske lastnosti in prevodnost materiala, medtem ko zagotavlja komponenta YSZ termično stabilnost kompozita, primerljivost termičnih raztezkov z drugimi elementi gorivne celice in matrico, ki ohranja poroznost materiala pri temperaturah okoli 1000°C. Rezultati koprecipitacijskih poskusov potrjujejo trditev, da se da s koprecipitacijo pripraviti fine disperzije dveh materialov z zanimivimi lastnostmi (**Tabela 1**).

**Tabela 1:** Rezultati kemijske analize kompozitnih materialov in vrednosti spec. električne prevodnosti izmerjene z AC-impedančno metodo

Vzorec	Način priprave	Delež Ni v Ni-YSZ kompozitu (mas.%)	Spec. električna prevodnost log $\sigma$ pri 1000°C
A	mešanje Ni in YSZ	49,56	0,38
B	mešanje NiO in YSZ	51,71	0,04
C	koprecipitacija	26,06	-2,18
D	koprecipitacija	54,06	0,35

Na porazdelitev ene faze v drugi in homogenost končnega produkta vplivajo lastnosti precipitacijskega sistema, izbrani pogoji in vodenje poskusa. Pri koprecipitaciji lahko dobimo eno homogeno fazo, t.j. prave koprecipitate - homogene oborine (n.pr. dvojne, trojne soli, trdne raztopine) ali pa se obe komponenti obarjata ločeno in prihaja do nastanka hetero koagregatov<sup>5</sup>. Do odmikov od idealnega koprecipitacijskega modela, ki naj bi dal zelo fine porazdelitve komponent in homogenost materiala, prihaja zaradi:

- nekompatibilnosti obeh materialov za koprecipitacijo in oblikovanje ene faze
- razlik topnosti in prenasičenju različnih komponent v sistemih, kjer obarjanje sprožimo s kemijsko reakcijo s skupnim obarjalnim reagentom

- različnih pH obarjalnih intervalov v sistemih, kjer precipitacijo dosežemo s spremembo tega parametra
- različne stopnje aglomeracije dobljenih primarnih delcev glede na njihovo sestavo, velikost, temperaturo reakcijske zmesi ali različnih ionov v raztopini.

Pri obarjanju pride zaradi visokih stopenj prenasičenja do pospešene nukleacije in hitrega izločanja trdne faze. Disperzija ene komponente v drugi je odvisna od procesa priprave in mnogih dejavnikov. V idealnem primeru, ko imata oba kationa podobne obarjalne lastnosti, bi prišlo do sočasnega obarjanja obeh komponent. Pri pripravi kompozitov Ni/YSZ smo uporabljali koprecipitacijo sol-gel. Raztopini obeh kationov smo dvigovali pH, zaradi česar so se obarjali geli hidratizirane cirkonijske oksida itrijevega hidroksida in nikljevega hidroksida. Obarjalni intervali se za vse katione razlikujejo, zato prihaja do delnega odmika od idealnega koprecipitacijskega modela že v tej fazi procesa<sup>6</sup>. Zaradi delnega prekrivanja obeh obarjalnih intervalov in dokaj hitre precipitacije ne pride do večjih razlik homogenosti končnega produkta. Na osnovi meritev XRD lahko izključimo možnost, da delci rastejo samo po klasičnem modelu rasti kristalov z nalaganjem snovi na nukleuse oziroma primarne delce. Velikosti domen v delcih oborine smo ocenjevali po Scherrerjevi formuli na osnovi širitev uklonskih vrhov:

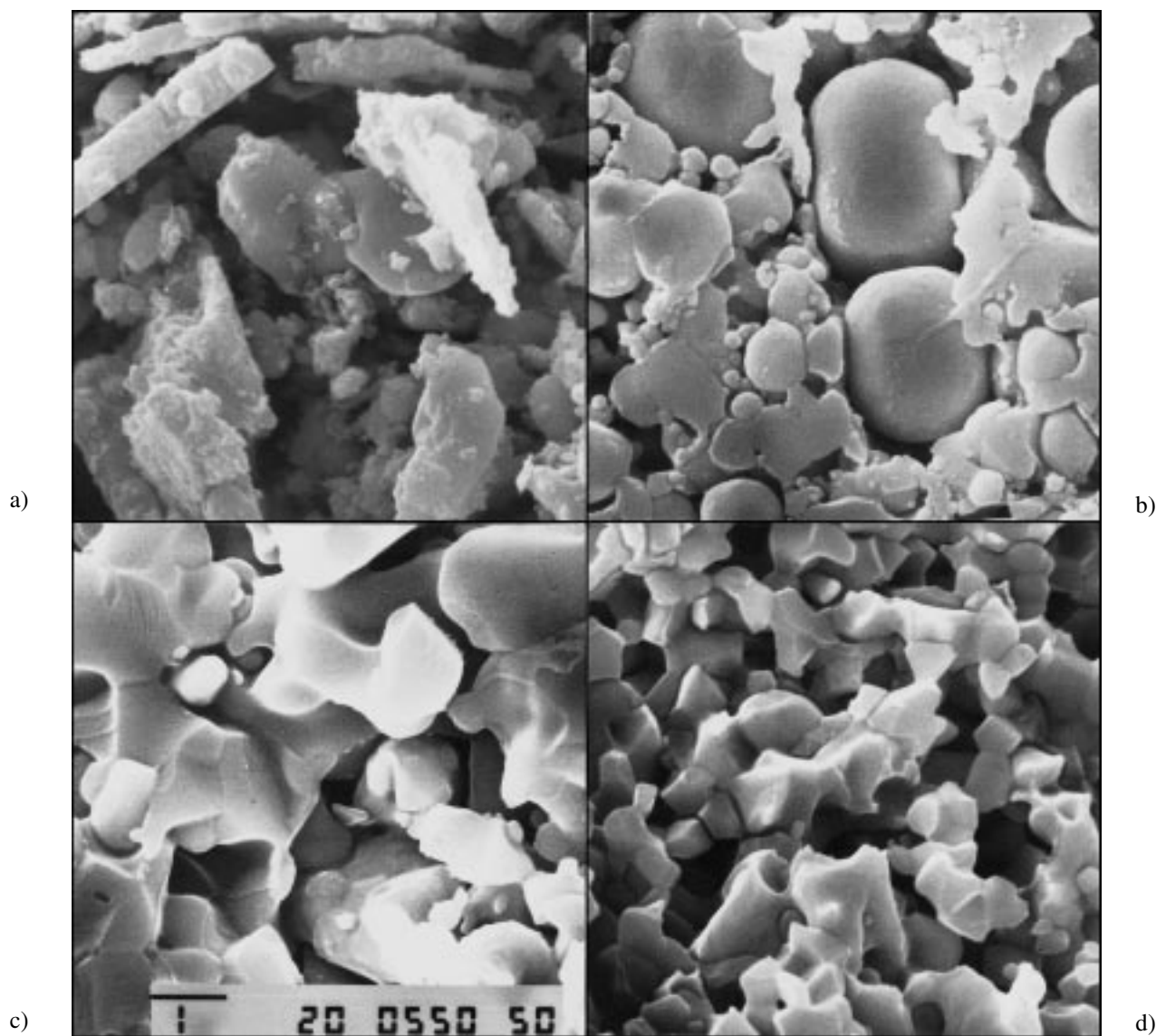
$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{b \cdot \cos(\Theta)}$$

kjer je  $D_{hkl}$  povprečna velikost kristalita, pravokotno na kristalografske ravnine (Å),  $k$  je konstanta (0,9),  $\lambda$  valovna dolžina rentgenskih žarkov (Å),  $b$  širitev uklonskega vrha na polovični višini in  $\Theta$  Braggov kot.

Izračun pokaže, da so delci, razvidni iz SEM-fotografij, pravzaprav aglomerati manjših delcev. Velikost kristalitov faze YSZ je  $\approx 10$ -20 nm, velikost kristalitov niklja pa je  $\approx 65$ -70 nm. Kristaliti se združujejo v delce velikosti okoli enega mikrometra. Ne glede na možnost odmika izračunanih vrednosti od realnih zaradi napetosti v materialu in drugih vplivov ta metoda potrjuje model rasti delcev, ki je kombinacija rasti delcev z odlaganjem snovi in njihovo aglomeracijo.

Po obarjanju intermedata v sami fazi termične obdelave pride do dodatnih sprememb v mikromorfoloških lastnostih produkta zaradi različnega sintranja obeh komponent. Odmiki od idealnega modela koprecipitacije ne izključujejo uporabe te metode za pripravo kompozitnih materialov, ker so dobljeni produkti v primerjavi s klasičnimi postopki (npr. kalcinacijsko metodo) dosti bolj finodisperzni in homogeni (**Slika 1**). Velikosti področij, v katerih prevladuje ena faza, so odvisne od eksperimentalnih razmer.

Alternativno smo pripravljali kompozit s kalcinacijsko metodo z mešanjem submikrometrskih prahov Ni ali NiO in YSZ. Nikljevi praški so bili pripravljani z redukcijo nikljevih raztopin v nevodnem mediju s hidrazinom. YSZ in NiO sta bila pripravljena z gelsko-precipi-



**Slika 1:** Mikrostruktura preloma vzorcev, posneta z elektronsko mikroskopijo: a) vzorec A, pripravljen z mešanjem Ni delcev in YSZ prahu, b) vzorec B, pripravljen z mešanjem NiO in YSZ prahu, c) vzorec C ter d) vzorec D, pripravljena z gelsko-precipitacijsko metodo  
**Figure 1:** Microstructures of sample fractures: a) sample A (prepared by Ni and YSZ mixing) b) sample B (prepared by NiO and YSZ mixing) c) sample C (prepared by the gel-precipitation method) d) sample D (prepared by the gel-precipitation method)

tacijsko metodo s povprečno velikostjo delcev po kalcinaciji in mletju okoli 0,5  $\mu\text{m}$ . Vzorci obeh komponent so bili sintrani v reduktivni atmosferi, da se prepreči oksidacija niklja. SEM-posnetki kažejo, da prihaja zaradi namagnetenja nikljevih delcev do združevanja nikljevih kroglic. Do tega je prišlo, čeprav smo zmes pred sintranjem eno uro homogenizirali z mletjem v planetarnem mlinu. Drugi razlog za povečanje delcev nikljeve faze je bilo sintranje nikljevih delcev.

#### 4 SKLEP

Koprecipitacija je primerna metoda za pripravo kompozitnih materialov Ni/YSZ. Ker izhajamo iz raztopin odgovarjajočih kationov, je začetna disperzija v gel pre-

cipitativih zelo dobra. Čeprav pride pri kasnejši termični obdelavi in redukciji zaradi sintranja do rasti zrn Ni in YSZ, so velikosti delcev v končnem kompozitu manjše kot v primeru, da izhajamo iz zmesi oksidov ali zmesi niklja in YSZ.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> Kirk - Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 1981, 683-700
- <sup>2</sup> J. Grossmann, K. Rose and D. Sporn, Processing and Physical Properties of Sol-Gel Derived Nanostructured Ni-ZrO<sub>2</sub> Cermets, in *Proc. of the 4th International Conference on Electronic Ceramics & Applications*, Electroceramics IV, Ed. R. Wase, S. Hoffmann, D. Bonnenberg and Ch. Hoffmann, Augustinus Buchhandlung, Aachen, Germany, 1994, 1319-22

- <sup>3</sup> M. Marinšek, A. Degen and J. Maček, Preparation of Anode Composite Materials for Solid Oxide Fuel Cells by Using Some Alternative Nickel Precursors, *Key Engineering Materials*, 132-136 (1997) 1365-68
- <sup>4</sup> J. Maček and A. Degen, Preparation of Nickel Powders in Nonaqueous Media, *Fizika A 4*, (1995) 2, 309-14
- <sup>5</sup> J. Maček, D. Arzenšek and M. Marinšek, Nickel Dispersions in Zirconium (Titanium) Dioxide Prepared by Gel-Precipitation in

Nonaqueous Media, in *Proc. of the 22nd International Conference on Microelectronics, Miel'94 and Symposium on Devices and Materials, SD'94*, Ed. I. Šorli, B. Kren nad M. Lempel, Midem, Ljubljana, (1994) 331-36

<sup>6</sup> T. A. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press, San Diego, (1996) 244-48

<sup>7</sup> L. V. Azaroff, *The powder method in X-Ray crystallography*, 1st edition, McGraw-Hill Book Company, New York, (1958) 5-17, 254-66