

Priprava Ni-YSZ kompozitnih materialov za visokotemperaturne gorivne celice

Preparation of Ni-YSZ Composite Materials for High Temperature SOFC

M. Marinšek¹, J. Maček, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Ljubljani

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1996-11-22

Ni-YSZ kompozitni materiali so bili pripravljeni z uporabo gel-precipitacijske metode iz metanolnih raztopin ustreznih kloridov. Poleg zahtevanih električnih lastnosti morajo imeti Ni-YSZ kermeti, namenjeni za pripravo anod v visokotemperaturnih gorivnih celicah (SOFC), tudi primerne mikrostrukturne lastnosti. Z analizo SEM in impedančnimi (AC) meritvami je bil prikazan vpliv temperature kalcinacije in sintranja na uporovne karakteristike elektrod in mikrostrukturo ter s tem primernost kompozitov kot anodnih materialov v visokotemperaturnih gorivnih celicah.

Ključne besede: mešani gel-precipitati niklja, cirkonija in itrija, električne lastnosti, mikrostruktura, impedančne (AC) meritve

The Ni-YSZ composite materials were prepared by the gel-precipitation method from methanol solutions and by subsequent thermal treatment of mixed nickel-zirconium-yttrium gel-precipitates. Beside the desired electrical properties the appropriate microstructural properties also contribute to the suitability of Ni-YSZ composites for SOFC anode preparation. The influence of calcination and sintering temperatures on the electrical and microstructural properties was followed by AC impedance measurements and SEM analysis.

Key words: mixed nickel-zirconium-yttrium gel-precipitates, electrical properties, microstructure, AC impedance measurements

1 Uvod

Kot anodni materiali za visokotemperaturne gorivne celice (SOFC) se navadno uporabljajo kompozitni materiali kovina-keramika¹. Do danes so dosegli, kljub nekaterim pomanjkljivostim (npr. sintranju nikljeve faze pri delovni temperaturi in precej različnim temperaturnim raztezkom obeh komponent), najboljše rezultate z uporabo Ni-YSZ kompozitov (kompozitni materiali na osnovi niklja in z itrijevim oksidom stabiliziranega cirkonijskega oksida) kot anodnih materialov. Posebna pozornost se danes v razvoju teh materialov namenja optimizaciji strukturnih in električnih lastnosti kompozita ter razvoju tehnik priprave, ki bi zagotovile dobro adhezijo anodnega materiala in elektrolita². Drugo področje, ki intenzivno raziskujejo, vključuje probleme, povezane s stabilnostjo anodnih materialov pri delovnih razmerah ($\approx 1000^\circ\text{C}$, $\text{H}_2 + 3 \text{ vol}\% \text{H}_2\text{O}$)³⁻⁶. Glavni cilj teh raziskav je povečanje aktivne elektrodne površine s povečanjem dolžine fazne meje med Ni-ZSY in plinom. Dokazano je bilo, da se s povečanjem reakcijske cone, ki je posledica zmanjševanja velikosti nikljevih zrn, zmanjša polarizacijska upornost in da se s primerno mikrostrukturo lahko do določene meje minimizirajo problemi staranja in s tem povezane rasti nikljevih zrn⁵.

Na elektrokemijske lastnosti elektrode imata velik vpliv mikrostruktura in kemijska sestava reakcijske cone, t.i. cone trojne fazne meje. Torej, pogoji priprave, npr. temperatura sintranja, ki določuje morfologijo elektrode,

kontrolirajo primernost kompozitnega materiala kot možnega anodnega materiala v SOFC⁷.

2 Eksperimentalni del

Kompozitni material Ni-YSZ z želeno vsebnostjo niklja ($\approx 40 \text{ vol}\%$) smo pripravili s termično obdelavo mešanega Ni-Zr-Y gela, dobljenega po gel precipitacijski metodi. Postopek priprave mešanega gela ter vpliv nekaterih izhodnih parametrov na karakteristike gela in tako na karakteristike končnega kompozitnega materiala je predstavljen drugje^{8,9}. Kalciniran kompozitni gel (950°C) smo sintrali na zraku pri različnih temperaturah in nato reducirali (TPR, Ar; $4 \text{ vol}\% \text{H}_2$), kot je prikazano v tabeli 1. Sintrane in reducirane vzorce smo poleg analize z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) označili tudi z impedančno (AC) spektroskopijo, ki smo jo izvajali v cevni peči v reduktivni atmosferi (Ar; $4 \text{ vol}\% \text{H}_2$) pri različnih temperaturah.

Tabela 1: Sintranje in redukcija $\text{NiO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ kompozitnih materialov ter vrednosti specifične električne prevodnosti pri 1000°C

Vzorec	Temp. in čas sintranja	Relativni skrek $\Delta L/L(\%)$	Temp. in čas redukcije	Spec. elektr. prevodnost reduciranih vzorcev $\log \sigma (\text{Scm}^{-1})$ pri 1000°C
O1			1000°C ; 2 uri	-1.53503
O2	1050°C ; 2 uri	1.45	1000°C ; 2 uri	-1.45925
O3	1150°C ; 2 uri	3.22	1000°C ; 2 uri	0.30616
O4	1250°C ; 2 uri	5.69	1000°C ; 2 uri	0.31830
O5	1350°C ; 2 uri	7.39	1000°C ; 2 uri	0.32647
O6	1415°C ; 2 uri	8.82	1000°C ; 2 uri	0.34760

¹ Mag. Marjan MARINŠEK
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
1000 Ljubljana, Aškerčeva 5

3 Rezultati in diskusija

Mešani gel-precipitat (Zr hidratizirani oksid - Y hidroksid - Ni hidroksid) je bil pripravljen iz metanolnih raztopin ustreznih kloridov z uporabo gel-precipitacijske metode. Metoda gel-precipitacije pa v primerjavi s klasičnimi metodami pridobivanja mešanih kovinskih oksidov zaradi mešanja v raztopini na molekularnem nivoju že med samim procesom priprave zagotavlja boljše pomešanje vseh komponent kompozitnega materiala. Pomembno vlogo v pripravi kompozitnega materiala z želenimi mikrostrukturnimi, električnimi in površinskimi lastnostmi igra termična obdelava precipitiranega mešanega gela (kalcinacija, sintranje in TPR). Za Ni-YSZ elektrode velja, da so elektrokemijske lastnosti anodnih elektrodnih materialov zelo odvisne od načina in pogojev priprave teh materialov^{1,10}. Z višjimi temperaturami sintranja dosežemo višje vrednosti specifične električne prevodnosti⁴. Z uporabo impedančne spektroskopije, kot metode za določevanje aktivnosti anod, je bilo pokazano, da impedančne spektre sestavljajo do trije prekrivajoči se polkrogi¹¹. To pomeni, da k mehanizmu prevodnosti skozi elektrode prispevajo vsaj trije procesi. Delovanje anod je z elektrokemijskega stališča zelo kompleksen proces, v veliki meri odvisen od mikrostrukturnih lastnosti elektrod.

Impedančne spektroskopske meritve vzorcev, pripravljenih pri različnih temperaturah sintranja, so predstavljene na **diagramu 1**. Glede na impedančne spektre bi lahko vzorce razdelili na dve skupini. Na tiste, katerih impedančni spektri se s temperaturo bistveno spreminjajo (vzorci O1 in O2), in na tiste, pri katerih so si impedančni spektri, merjeni pri različnih temperaturah, med seboj precej podobni (vzorci O3-O6).

Velika sprememba v uporovnih in kapacitivnih lastnostih vzorcev O1 in O2 je v veliki meri posledica nezadostnega sintranja vzorcev. Zaradi prenizke temperature priprave je v vzorcih O1 in O2 kontakt med delci slabši oziroma se med samimi meritvami spreminja. Velika ohmska upornost in kapacitivnost vzorcev (predvsem pri nizkih temperaturah) kaže, da mora biti kontakt med nikljevimi delci na več mestih prekinjen. Torej, kljub zadostnemu volumskemu deležu niklja v kompozitnem materialu (42,40 vol.%) nikelj ne tvori kontinuirne faze. Da v omenjenih dveh vzorcih elektronski način prevajanja ni dominanten, kaže tudi vedenje specifične prevodnosti s spremembo temperature. Specifična prevodnost s temperaturo narašča, kar je značilno za ionske prevodnike. Zaradi povečanja upornosti kovin pri višjih temperaturah se namreč njihova specifična električna prevodnost s temperaturo zmanjšuje. Elektrode, sintrane pri temperaturah pod 1150°C, ali tiste, ki sploh niso bile sintrane, kažejo impedančni spekter, ki ga verjetno sestavlja več delno prekrivajočih se polkrogov. Glede na rezultate, ki jih je objavil Kawada⁴, so prekrivajoči polkrogi impedančnega spektra indikacija za elektrodo, ki ima slabše električne lastnosti. Torej lahko sklepamo, da

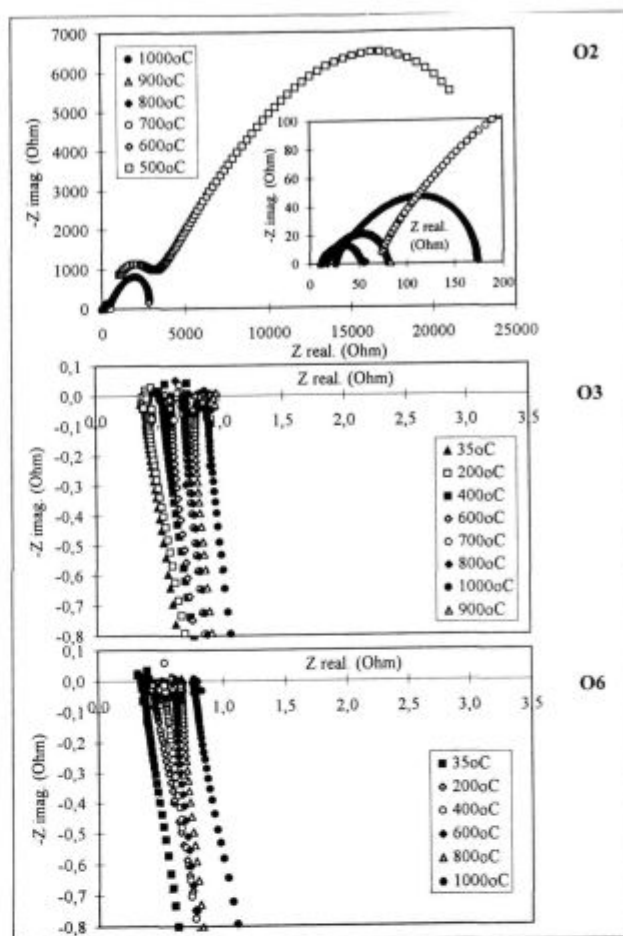


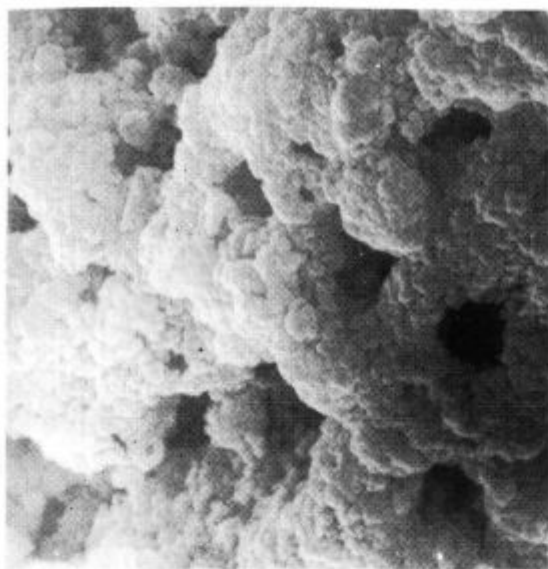
Diagram 1: Impedančne AC meritve vzorcev O2, O3 in O6 pri različnih temperaturah v atmosferi 4 vol% H₂ in 96 vol% Ar

Diagram 1: AC impedance spectra for samples O2, O3 and O6 measured at different temperatures in reductive atmosphere (Ar/4 vol% H₂)

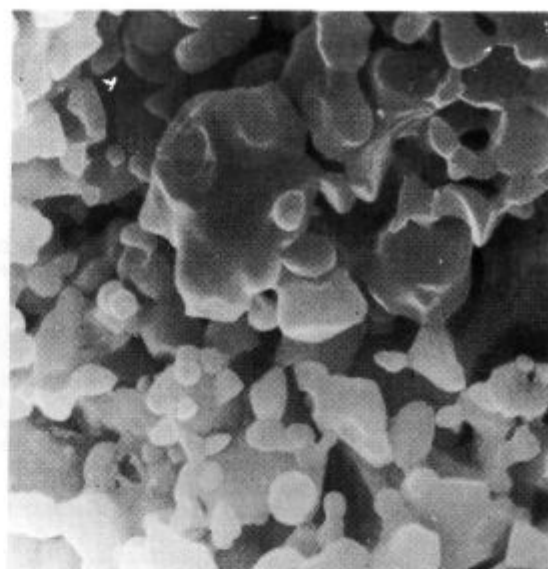
višje temperature sintranja bistveno prispevajo k izboljšanju električnih lastnosti elektrode.

Kapacitivne lastnosti v sintranih vzorcih O3-O6 niso več izražene. V tem primeru so rezultati impedančnih meritev reducirani na eno samo točko. Vertikalni del pod realno osjo je verjetno posledica induktivnih elementov eksperimentalne nastavitve impedančnih meritev (induktivne lastnosti so posledica vpliva vodnikov od instrumenta do vzorca v peči). Ohmska upornost vzorcev O3-O6 se s temperaturo povečuje, kar je indikacija kovinskega načina prevajanja skozi kompozitne materiale.

Glede na rezultate specifične električne prevodnosti (pri 1000°C) sintranih in reduciranih vzorcev lahko rečemo, da vzorci, ki niso bili sintrani ali so bili sintrani pri prenizkih temperaturah (vzorci O1 in O2), komaj kažejo visoko specifično električno prevodnost. Opažene elektrodne karakteristike so v veliki meri posledica elektrodnih mikrostrukturnih lastnosti, kot so poroznost, porazdelitev nikljeve faze skozi kompozit, velikost zrn in, verjetno najpomembnejše, kontakt med delci. Na vse



Slika 1a: Prelom vzorca O2
Figure 1a: Cross section of O2 sample



Slika 1b: Prelom vzorca O6
Figure 1b: Cross section of O6 sample

navedene mikrostrukturne lastnosti lahko vplivamo med procesom sintranja (s temperaturo in časom sintranja).

Posnetek SEM tabletiranih vzorcev (slika 1) prikazuje nekatere morfološke in mikrostrukturne lastnosti sintranih in reduciranih vzorcev. Najbolj očitna razlika v morfologiji med vzorci je velikost zrn nikljeve faze in faze YSZ. Povprečna velikost delcev v vzorcu pri najvišji temperaturi sintranja 1415°C (O6 vzorec) je približno desetkrat večja kot povprečna velikost delcev kompozitnega materiala, sintranega pri 1050°C (vzorec O2). To je sicer s stališča zagotovitve velike reakcijske površine negativni efekt, vendar sintranje pri višjih temperaturah bistveno pripomore k dobremu kontaktu med nikljevim delci. Le-ta zagotovi kontinuirnost nikljeve faze skozi ves elektrodni material, s čimer ionski način zamenja elektronski način prevajanja. V našem primeru je 1150°C tista temperatura sintranja, ki zagotovi kontinuirnost nikljeve faze skozi kompozitni material.

Višja temperatura sintranja ima pozitiven vpliv tudi na časovno stabilnost elektrod. Kawada et al.⁴ je v svojem delu poročal, da je degradacija mikrostrukture Ni-YSZ elektrod, pripravljene pri višjih temperaturah kalcinacije in višjih temperaturah sintranja, v delovnem okolju mnogo manjša v primerjavi z elektrodami, pripravljenimi pri nižjih temperaturah termične obdelave. Posledica degradacije mikrostrukture okoli nikljevih delcev v elektrodi je povečanje ohmske upornosti takšne elektrode.

4 Sklep

Kompozitni materiali Ni-YSZ so bili pripravljeni z uporabo gel-precipitacijske metode iz metanolnih raztopin ustreznih kloridov ter s kasnejšo termično obdelavo dobljenega mešanega gela. Specifična električna

prevodnost kermetov Ni-YSZ (42,20 vol% Ni) je zelo odvisna od temperature kalcinacije in pogojev sintranja kompozitov. Kompozitni materiali, sintrani pri višjih temperaturah, dosežejo višje vrednosti specifične električne prevodnosti. Ugotovljene elektrodne karakteristike so v veliki meri posledica elektrodnih mikrostrukturnih lastnosti, kot so poroznost, porazdelitev nikljeve faze skozi kompozit, velikosti zrn in verjetno najpomembnejše, kontakta med delci. Povprečne velikosti delcev v kompozitu se z višanjem temperature sintranja povečujejo. To po eni strani sicer pomeni zmanjšanje reakcijske površine, vendar sintranje pri višjih temperaturah bistveno pripomore k dobremu kontaktu med nikljevim delci. Vsi vzorci, sintrani pri temperaturah nad 1150°C, kažejo podobne električne lastnosti.

Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanost in tehnologijo, ki je s finančno podporo raziskovalni nalogi omogočilo nastanek tega dela.

5 Literatura

- ¹ N. Q. Minh, High Temperature Fuel Cells, Part 2: The Solid Oxide Cell, *Chemtech*, 2, 1991, 120-126
- ² M. Mogensen & T. Lindegard, The Kinetics of Hydrogen Oxidation on a Ni-YSZ SOFC Electrode at 1000°C, in *Proc. 3rd International Symp. on SOFC*, (Ed. Singhal and Iwakura), Proc. Vol. 93-4, The Electrochemical Soc., 1993, 484
- ³ T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, The Effect of Additives for Solid Oxide Fuel Cell Anode, *Solid State Ionics*, 40 (41), 1990, 402-406
- ⁴ 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

- ⁵ S. Elangovan, A. Kandkar, in *Proc. 1st International Symposium on Ionic and Mixed Conducting Ceramics*, Proc. Vol. 91-12, Arizona, 1991, The Electrochemical Society Inc, 122-132
- ⁶ P. H. Middleton, M. E. Siersten, B. C. H. Steele, in *Proc. 1st International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Proc. Vol. 89-11, Florida, 1989, The Electrochemical Society Inc, 90-95
- ⁷ J. Divisek, L. G. J. de Haart, P. Holtappels, T. Lennartz, W. Mallener, U. Stimming and K. Wippermann, The Kinetics of Electrochemical Reactions on High Temperature Fuel Cell Electrodes, *Journal of Power Sources*, 49, 1994, 257-270
- ⁸ J. Maček and M. Marinšek, The Preparation of Nickel/Zirconia Dispersions from Nickel Hydroxide/Hydrous Zirconium Oxide Gel-Pre-
cipitate Precursors: Influence of the Reaction Conditions on the Characteristics, *Midem*, 26, 1996, 2, 86-93
- ⁹ M. Marinšek and J. Maček, Thermal Processing of Ni-YSZ, *Proc. 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, Vol. 1, (B. Thorstensen), Oslo, Norway, 1996, 351-60
- ¹⁰ M. Mogensen & T. Lindegard, The Kinetics of Hydrogen Oxidation on a Ni-YSZ SOFC Electrode at 1000°C, in *Proc. 3rd International Symp. on SOFC*, (Ed. Singhal and Iwakara), Proc. Volume 93-4, The Electrochemical Soc., 1993, 484
- ¹¹ M. Mogensen, S. Primdahl and J. T. Rheinlander, Composite Electrodes: Morphology and Properties, Advanced Fuel Cells Programme Annex II, Modelling and Evaluation of Advanced Solid Oxide Fuel Cells, *7th SOFC Workshop*, Norway, 1995, 53-57