

Interakcije katodnega materiala na osnovi $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in ZrO_2 trdnega elektrolita

Interaction of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Based Cathode Material with ZrO_2 Solid Electrolyte

Kuščer D.¹, M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, D. Kolar, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

Študirali smo možne interakcije med $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in ZrO_2 . (La,Sr) manganit smo na substrat nanegli kot debeloplastno pasto in ga žgali do 30 ur pri 1450°C. Mikrostrukture staranih vzorcev smo analizirali z EDS analizo. Lantanov, stroncijev in manganov oksid difundirajo v YSZ. Na meji $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ /YSZ nastane po 30 urah 1 do 2 μm debela plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Poleg v literaturi opisane difuzije Mn_2O_3 v YSZ, s čemer razlagajo nastanek prostega La_2O_3 , ki reagira z ZrO_2 in tvori $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, smo opazili tudi izparevanje manganovih oksidov.

Ključne besede: visokotemperaturne gorivne celice, katoda, interakcije, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, YSZ

Reactions between thick film $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ cathodes and YSZ substrates were investigated by ageing at 1450°C up to 30 hours. 1 to 2 μm thick $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ layer formed on the YSZ/ LaMnO_3 interface after 30 hours. The Mn_2O_3 released in the reaction partly diffused in to YSZ and partly evaporated. Diffusion of Mn, Sr and La into YSZ was detected.

Key words: solid oxide fuel cell, cathode, interactions, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, YSZ

1. Uvod

Visokotemperaturne gorivne celice (Solid Oxide Fuel Cells-SOFC) delujejo pri temperaturah do 1000°C. Trdni elektrolit je z Y_2O_3 stabiliziran ZrO_2 (Yttria Stabilised Zirconia-YSZ). Zaradi visokih temperatur in oksidacijske atmosfere na strani katode, se kot katoda uporabljajo polprevodni oksidi na osnovi LaMnO_3 . Ta je običajno dopiran s SrO, ki mu zviša električno prevodnost⁽¹⁻³⁾. Znano je, da lahko LaMnO_3 reagira z YSZ, pri čemer se na stiku tvori plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, ki ima za okrog tri velikostne razrede višjo specifično upornost kot LaMnO_3 ^(4,7). Več avtorjev je študiralo reakcije med LaMnO_3 in YSZ. Izhajali so iz zmesi prahov ali pa so uporabljali metodo difuzijskih členov^(4,5,8,9). Nastajanje $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ zavira primanjkljaj lantanovega oksida (La_2O_3), kar povezujejo z difuzijo manganovih oksidov v YSZ⁽¹⁰⁾. V tem delu poročamo o rezultatih študija reakcij med debeloplastno katodo na osnovi $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in YSZ pri povišanih temperaturah.

2. Eksperimentalno delo

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ smo sintetizirali iz MnO_2 (Ventron 99.9%), $\text{La}(\text{OH})_3$ (Ventron 99.9 %) in SrCO_3 (Ventron 99.99%). Prah smo homogenizirali v izopropil alkoholu v krogelnem plane-

tarnem mlinu. Stisnili smo tablete in jih kalcinirali štiri ure pri 1000°C. Po kalcinaciji smo material zmleli in ponovno stisnili tablete, ki smo jih žgali 20 ur pri 1200°C. Nastanek perovskita smo potrdili z rentgensko praškovo analizo. Iz zmletega prahu in organskega nosilca smo pripravili debeloplastno pasto, ki smo jo nanegli na YSZ substrate. Paste smo žgali pri temperaturi 1450°C do 30 ur. Nekatere vzorce smo žgali v pokritem korundnem lončku, da bi preverili, če med procesom žganja iz $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ izhajajo posamezni oksidi.

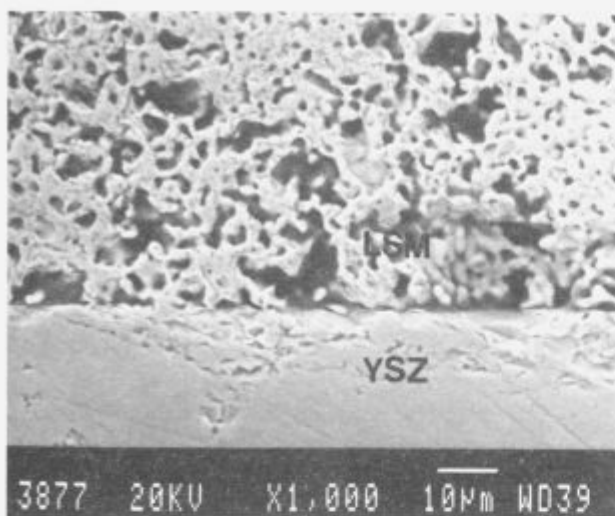
Mikrostrukture presekov poliranih vzorcev smo posneli z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Kvantitativno sestavo vzorcev v posameznih točkah smo določili z EDS analizo.

3. Rezultati in diskusija

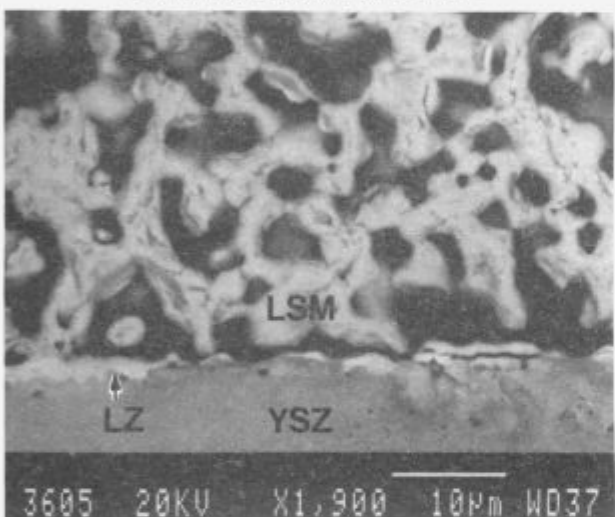
Mikrostrukture debeloplastnih past $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, žganih na YSZ substratih 1 in 30 ur pri temperaturi 1450°C, sta prikazani na slikah 1 in 2. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ plast je v obeh primerih porozna. Stik med elektrodo in YSZ je relativno slab. Na meji med materialoma opazimo razpoke, kjer se je plast ločila od substrata.

Napravili smo linijsko semikvantitativno EDS analizo na obeh straneh stika med YSZ in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. EDS analiza vzorca, žganega pri temperaturi 1450°C 1 uro, je prikazana na sliki 3, žganega 30 ur pa na sliki 4. Tako manganov oksid kot lantanov oksid difundirata v YSZ do globine nekaj μm , medtem ko difuzije SrO po 1 uri nismo opazili, po 30 urah pa je njego-

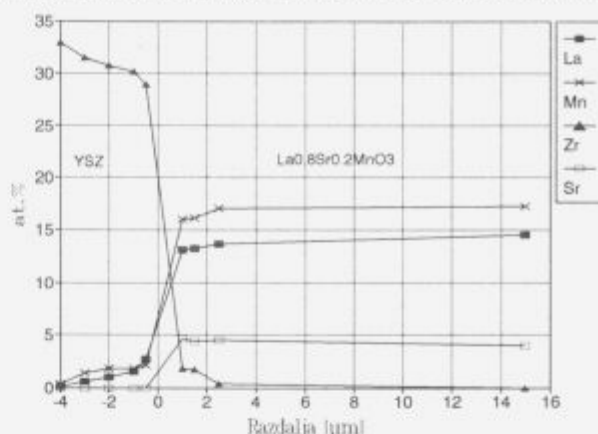
¹ Danijela Kuščer, dipl. inž. kem. tehn.
Institut Jožef Stefan
Jamova 39, 61000 Ljubljana



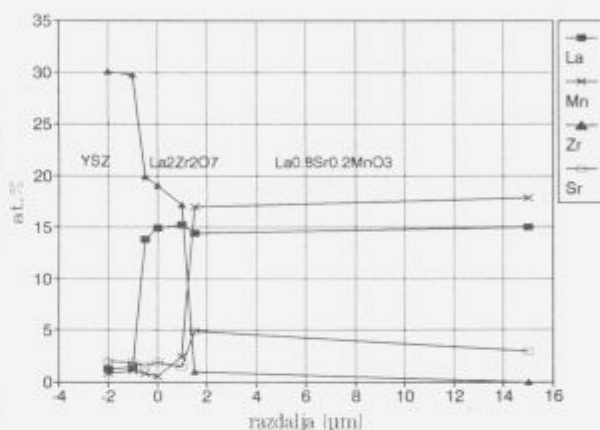
Slika 1: Mikrostruktura debeloplastne paste $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM), žgane na YSZ substratu 1 uro pri temperaturi 1450°C
Figure 1: Microstructure of thick film paste $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) on YSZ substrate aged for 1 hour at 1450°C



Slika 2: Mikrostruktura debeloplastne paste $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, žgane na YSZ substratu 30 ur pri temperaturi 1450°C , plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ je označena kot LZ
Figure 2: Microstructure of thick film paste $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) on YSZ substrate aged for 30 hours at 1450°C , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ denoted as LZ



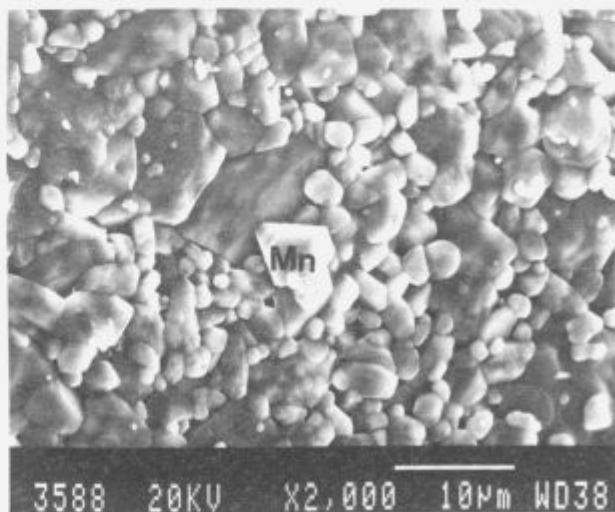
Slika 3: Semikvantitativna linijska EDS analiza vzorca $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$, žgane pri temperaturi 1450°C 1 uro
Figure 3: Semiquantitative line EDS analysis of the sample $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$, aged at 1450°C for 1 hour



Slika 4: Semikvantitativna linijska EDS analiza vzorca $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$, žgane pri temperaturi 1450°C 30 ur
Figure 4: Semiquantitative line EDS analysis of the sample $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$, aged at 1450°C for 30 hours

va koncentracija $2\ \mu\text{m}$ pod mejo okoli 6 mol%. Na strani perovskita opazimo difuzijo ZrO_2 v $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ plast.

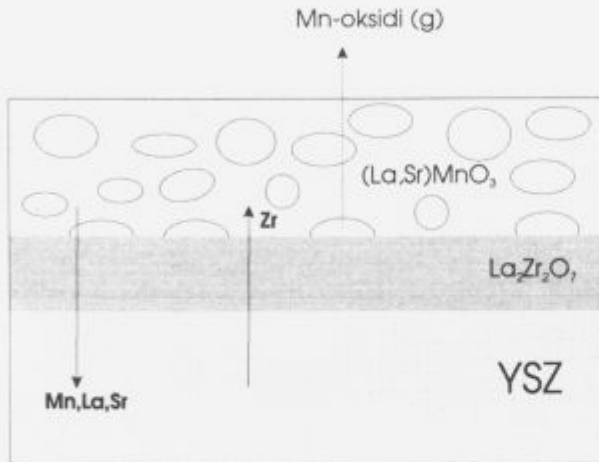
Po 1 uri žganja pri 1450°C še nismo opazili tvorbe $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Po 30 urah žganja pa opazimo plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ debeline do $2\ \mu\text{m}$. Zanimivo je, da je plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ večinoma debelejša na mestih, kjer se plasti manganita in YSZ substrata ne stikata (slika 2). Taimatsu in sodelavci ta pojav razlagajo z zastiralnim učinkom por v $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Po njihovi predpostavki je pora najprej ločena od površine substrata s tanko plastjo materiala. Med žganjem manganov oksid difundira v ZrO_2 . Zaradi tega ga v tej plasti počasi zmanjka, tako da lantanov oksid, ki nastane pri razpadu $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, reagira z ZrO_2 in tvori $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Poleg te difuzije manganovega oksida opisane v literaturi, s katero pojasnjujejo nastanek prostega La_2O_3 , so naši rezultati pokazali, da manganovi oksidi tudi izparevajo. Na sliki 5 je posnetek površine korundne ploščice, s katerim je bil pokrit lonček z vzorci $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (1450°C , 30ur). Na ploščici so konden-



Slika 5: Naparjeni manganovi oksidi (označeni kot Mn), kondenzirani na korundni ploščici, s katero je bil pokrit lonček z vzorcem $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$
Figure 5: Evaporated manganese oxide (denoted Mn) condensed on the alumina substrate which covered the crucible containing the $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ sample

zirali majhni kristali. EDS analiza je pokazala, da so to manganovi oksidi. To pomeni, da sta pri povišani temperaturi dva "ponora" manganovih oksidov, to sta difuzija v YSZ in izparevanje. Na mestu pore se pojavi poleg že opisanega zastiralnega efekta pore tudi izparevanje manganovih oksidov skozi porozno plast $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in zato povečana debelina $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Na **sliki 6** je shematično prikazana difuzija posameznih elementov in izhlapevanje manganovih oksidov.

Naši rezultati potrjujejo, da zamenjava dela La_2O_3 v LaMnO_3 s SrO zavira tvorbo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Po 30 urah žganja je debelina plasti $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, kot smo že omenili, 1 do 2 μm . Če pa pod istimi pogoji žgemo na YSZ plast nedopiranega LaMnO_3 , je debelina reakcijske plasti približno 10 μm ¹¹.



Slika 6: Shematičen prikaz $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ spoja po staranju vzorca pri povišani temperaturi

Figure 6: Schematic representation of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ interface after ageing at high temperature

4. Sklepi

Študirali smo interakcije med $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ in YSZ pri povišani temperaturi.

Pri 1450°C je po 30 urah žganja nastala plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, debeline do 2 μm , medtem ko po 1 uri žganja plasti $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ nismo opazili. Plast $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ je večinoma debelejša na mestih,

kjer se plasti manganita in YSZ substrata ne stikata. V YSZ difundirajo manganov, lantanov in stroncijev oksid, medtem ko v plast $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ difundira ZrO_2 . Poleg difuzije manganovega oksida, opisane v literaturi, s katero pojasnjujejo ta efekt, so naši rezultati pokazali, da manganovi oksidi tudi izparevajo.

Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanost in tehnologijo republike Slovenije za finančno pomoč.

5. Literatura

- ¹ N. Q. Minh, High temperature fuel cells; Part 2: The solid oxide cell, *Chemtech*, 2, 1991, 120-126
- ² K. Kendall, Ceramics in fuel cells, *Cer. Bull.*, 70, 1991, 7, 1159-1160
- ³ N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 3, 563-588
- ⁴ H. Taimatsu, K. Wada and H. Kaneko, Mechanism of reaction between Lanthanum Manganite and Yttria Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 2, 401-405
- ⁵ J. A. M. van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, Chemical reactivity and interdiffusion of $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{Zr,Y})\text{O}_2$ solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials, *Solid State Ionics*, 52, 1992, 303-312
- ⁶ J. A. Labrincha, J. R. Frade and F. M. B. Marques, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ formed at ceramic electrode/YSZ contacts, *J. Mater. Sci.*, 28, 1993, 3809-3815
- ⁷ J. A. Labrincha, J. R. Frade and F. M. B. Marques, Reaction between cobaltate cathodes and YSZ, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed. by F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, Commission of European Communities, Athens, 1991, 689-696
- ⁸ H. Kaneko, H. Taimatsu, K. Wada and E. Iwamoto, Reaction of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ cathode with YSZ and its influence on the electrode characteristics, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed. by F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, Commission of European Communities, Athens, 1991, 673-680
- ⁹ J. A. Labrincha, J. R. Frade and F. M. B. Marques, Cathode materials for SOFC, *Silicates Industriels*, 59, 1994, 1-2, 59-64
- ¹⁰ G. Stochniol, E. Syskakis, A. Naoumidis, Chemical compatibility between strontium-doped lanthanum manganite and yttria stabilized zirconia (Submitted to *J. Am. Ceram. Soc.*)
- ¹¹ D. Kuščer, J. Holc, M. Hrovat, S. Bernik, Z. Samarlija, D. Kolar, Interactions between a thick film LaMnO_3 SOFC cathode and ZrO_2 during high temperature aging (poslano v *Solid State Ionics*)