

Vpliv dodatka Al_2O_3 na mikrostrukturo, mehanske in električne lastnosti trdnega elektrolita $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$

The Influence of Al_2O_3 Addition on the Microstructure, Mechanical and Electrical Characteristics of $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ Solid Electrolyte

Sušnik D¹, J. Holc, M. Hrovat, T. Kosmač, S. Zupančič, Institut Jožef Stefan, Ljubljana

Študirali smo vpliv dodatkov Al_2O_3 in kovinskega Al na mikrostrukturo, mehanske in električne lastnosti ZrO_2 , stabiliziranega z 8 mol. % Y_2O_3 (YSZ), ki se uporablja kot trdni elektrolit v visokotemperaturnih gorivnih celicah. Vključki Al_2O_3 praviloma ostajajo na mejah med zrnji YSZ in zavirajo njihovo rast. Zaradi nekoliko nižje relativne gostote je upogibna trdnost YSZ/ Al_2O_3 kompozitov nižja. Al_2O_3 reagira s silikatnimi nečistočami na mejah med zrnji YSZ, s tem očisti meje in zniža električno upornost mej. Efekt je odvisen od porazdelitve in velikosti delcev Al_2O_3 v matrici YSZ.

Ključne besede: cirkonijev oksid, trdni elektrolit, aluminijev oksid, lastnosti

The influence of Al_2O_3 and metallic Al additions on microstructure, mechanical and electrical characteristics of YSZ solid electrolyte for SOFC was studied. Al_2O_3 inclusions remain on the YSZ grain boundaries, retarding thereby the grain growth. Due to somewhat lower sintered densities the bending strength of YSZ/ Al_2O_3 composites is reduced. Al_2O_3 reacts with silicate impurities on grain boundaries, cleans the grain boundaries and lowers the electrical grain boundary resistivity. These effects depend on the distribution and particle size of added alumina particles in the YSZ matrix.

Key words: zirconia, solid electrolyte, alumina, properties

1. Uvod

Visokotemperaturne gorivne celice s trdnim oksidnim elektrolitom (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) delujejo pri temperaturah do 1000°C. Trdni oksidni elektrolit je v večini primerov kubični ZrO_2 , stabiliziran z Y_2O_3 (YSZ), ki je dober ionski prevodnik s specifično upornostjo 10 Ωm pri 1000°C. V novejših ploščatih izvedbah SOFC je trdni elektrolit nosilec strukture, nanj pa sta nanešeni porozna anoda in katoda. Pri teh izvedbah je glavni del ohmskega upora celice upornost trdnega elektrolita, ki je običajno debel od 150 do 250 μm . Eden od načinov zmanjšanja ohmske upornosti celice in s tem povezanega zaželenega znižanja temperature delovanja SOFC je stanjšanje debeline elektrolita, zato je pomembna njegova mehanska trdnost. Večina komercialnih ZrO_2 prahov je izdelanih iz ZrSiO_4 , zato vsebujejo silikatne nečistoče². Te nečistoče se med zgoščevanjem izločajo na mejah med zrnji in povečujejo prispevek električne upornosti mej k skupni upornosti. Znano je, da dodatek Al_2O_3 reagira s silikatnimi nečistočami, reakcijski produkti pa se v obliki vključkov izločajo v stičiščih zrn. Poleg tega delci Al_2O_3 , dispergirani v matrici ZrO_2 , preprečujejo rast zrn med sintranjem^{3,6}, kar vpliva na mehanske lastnosti sintrane YSZ keramike.

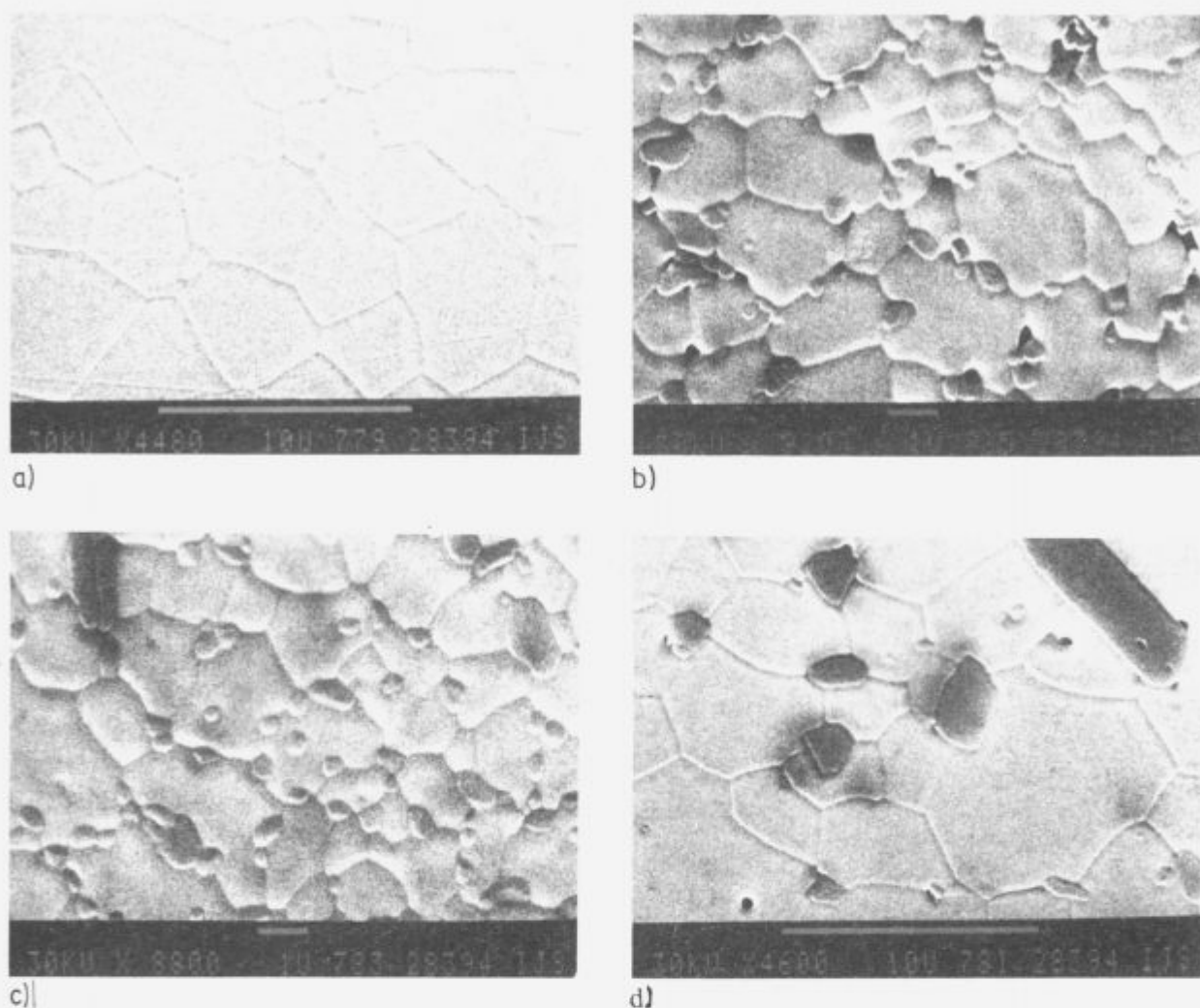
Pri našem delu smo raziskovali vpliv velikosti delcev dodatka Al_2O_3 oziroma kovinskega Al na mikrostrukturo ter mehanske in električne lastnosti YSZ trdnega elektrolita. Kovinski aluminij namreč med žganjem oksidira, nastali oksid je reaktivnejši od glinice, zato smo pričakovali, da bo pri čiščenju mej YSZ učinkovitejši.

2. Eksperimentalni del

Pri eksperimentalnem delu smo uporabljali submikronski prah YSZ (TOSOH, oznaka TZ8Y) s specifično površino 18,8 m^2/g . Temu prahu smo dodali 10 ut. % glinice Alcoa A16-SG (d_{50} 0,3-0,5 μm , sp. površina 9 m^2/g) oziroma glinice Alcoa CT999 (d_{50} 4-6 μm , sp. površina 0,3 m^2/g). V primeru dodatka kovinskega aluminija smo uporabili atomiziran prah tovarne Exoterm, 99% čistoče z velikostjo delcev pod 100 μm . Dodali smo 5,6 ut. % kovinskega Al, kar pomeni 10 ut. % Al_2O_3 po oksidaciji. Mešanici YSZ in Al_2O_3 prahu smo homogenizirali z enournim mletjem v atritorju, mešanico YSZ in kovinskega Al prahu pa smo mleli šest ur. Kot mlevni medij smo uporabili aceton. Po sušenju smo prahove granulirali in stisnili tablete ϕ 8×2 mm in ploščice 6×4×30 mm. Vzorce smo sintrali na zraku 4 ure pri temperaturah med 1400 in 1500°C.

Po sintranju smo izmerili živosrebrne gostote pri 25°C. Upogibne trdnosti smo merili s tritočkovno metodo z razdaljo med podporama 15 mm. Za preiskave mikrostrukture smo polirane vzorce termično jedkali pri 1300°C pol ure. Jedkane vzorce smo fotografirali na elektronskem vrstičnem mikroskopu.

¹ dr. Dimirij SUŠNIK
Institut Jožef Stefan
Jamova 30, 61000 Ljubljana



Slika 1: Mikrostrukture vzorcev sintranih pri 1450°C

- a) ZrO_2 , 8% Y_2O_3
- b) ZrO_2 , 8% Y_2O_3 + 10% Al_2O_3 , iz Al
- c) ZrO_2 , 8% Y_2O_3 + 10% Al_2O_3 , A-16
- d) ZrO_2 , 8% Y_2O_3 + 10% Al_2O_3 , CT 999

Figure 1: Microstructures of samples sintered at 1450°C

Električno enosmerno upornost smo merili na sintranih tabletah $\phi 6 \times 5$ mm v temperaturnem območju od 20 do 925°C. Komplexno impendanco sintranih vzorcev smo izmerili pri 500°C v frekvenčnem območju od 5 Hz do 13 MHz in amplitudi električne napetosti 1 V. Za elektrode na vzorcih smo uporabili Pt pasto Demetron 8014 brez dodatka steklaste vezivne faze.

3. Rezultati in diskusija

3.1. Mikrostruktura in mehanske lastnosti

Mikrostrukture termično jedkanih vzorcev, sintranih pri 1450°C, so na slikah 1a (YSZ), 1b (YSZ + 10% Al_2O_3 , iz Al), 1c (YSZ + 10% Al_2O_3 , A-16) in 1d (YSZ + 10% Al_2O_3 , CT999). Al_2O_3 , na posnetkih je to temnejša faza, ostaja na mejah med zrn in v primeru drobno zrnate glinice ali kovinskega Al zavira rast zrn. Dodatek grobo zrnate glinice CT999 pa ne vpliva bistveno na mikrostrukturo matrice YSZ. Podobno kot pri večini reakcijsko vezanih keramičnih materialov pri katerih med zgoščevanjem poteka kemijska reakcija med prahom in atmosfero tudi v primeru YSZ z dodatkom Al ne dobimo goste strukture.

V tabeli 1 so prikazane relativne gostote in upogibne trdnosti YSZ vzorcev brez dodatka Al_2O_3 , z dodatkom 10% Al_2O_3 in 10% Al_2O_3 nastalim iz Al in sicer v odvisnosti od temperature žganja. YSZ brez dodatka Al_2O_3 oz. Al se že pri 1400°C sintra skoraj do teoretične gostote, z dodatkom Al_2O_3 pa se gostota pri vseh temperaturah žganja zniža. Gostote vzorcev z dodatkom kovinskega Al so bile med 93 in 95% T.G. (T.G. teoretična gostota), z dodatkom grobo zrnate glinice CT999 okrog 96% T.G. in z dodatkom fino zrnate glinice A-16-SG pa okrog 98% T.G.

Tabela 1:

Temperatura ZrO_2 - Y_2O_3 sintranja	Gostota in upogibna trdnost sintranih vzorcev ZrO_2 -8% Y_2O_3					
	1400°C		1450°C		1500°C	
	T.G. (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	T.G. (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	T.G. (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)
Brez dodatkov	99+	310	99+	390	99+	400
10% Al_2O_3 , iz Al	95	270	95	270	94	340
10% Al_2O_3 , A 16	98	320	98	290		
10% Al_2O_3 , CT999	96	170	96	180	96	170

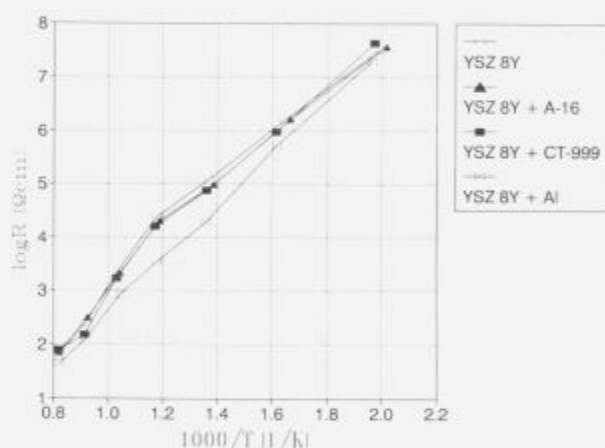
Gostota ZrO_2 , 8% Y_2O_3 = 5.988 g/cm³(8)

Gostota 90% ZrO_2 , 8% Y_2O_3 , 10% Al_2O_3 = 5.755 g/cm³(8)

Upogibne trdnosti YSZ sintranih vzorcev YSZ naraščajo od 310 po žganju pri 1400°C do 400 MPa po žganju pri 1500°C . Dodatek aktivnega prahu Al_2O_3 ali Al k YSZ upogibno trdnost sicer nekoliko zniža, je pa primerljiva s podatki v literaturi (okrog 300 MPa pri dodatku 10% Al_2O_3 ¹⁷), bistveno pa se zniža trdnost ob dodatku grobe glinice. Kljub relativno nizki gostoti YSZ z dodatkom kovinskega Al imajo ti vzorci precej višje upogibne trdnosti, kot material z dodatkom grobe glinice, ki ima primerljivo gostoto. Tudi v tem primeru se kaže podobnost z reakcijsko vezanim Al_2O_3 , pri katerem se tako ob nižji gostoti dosegajo visoke mehanske trdnosti⁸.

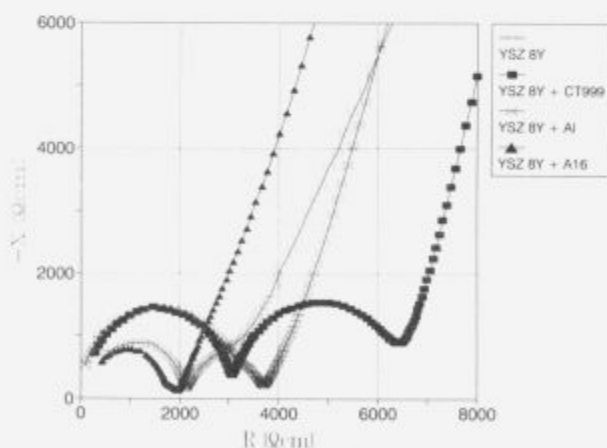
3.2. Električne lastnosti

Slika 2 kaže odvisnost logaritma specifičnih upornosti v odvisnosti od recipročne temperature za vzorce YSZ brez in dodatkom Al_2O_3 in kovinskega Al sintrane pri 1500°C . Specifična upornost YSZ brez dodatka ter z dodatkom tako fino kot grobo zrnate glinice so podobne medtem ko dodatek kovinskega Al zniža električno upornost za približno tretjino.



Slika 2: Logaritem specifične upornosti kot funkcija recipročne temperature keramike YSZ v odvisnosti od vrste dodatka Al_2O_3 (temperatura sintranja 1500°C)

Figure 2: Log. of specific resistivity vs. reciprocal temperature of YSZ ceramics with or without Al_2O_3 addition (sintering temperature 1500°C)



Slika 3: Kompleksna impedančna analiza YSZ keramike v odvisnosti od vrste dodatka Al_2O_3 , merjeno pri 500°C (temperatura sintranja 1500°C)

Figure 3: Complex impedance analysis of YSZ ceramics with or without Al_2O_3 addition, measured at 500°C (sintering temperature 1500°C)

Meritve kompleksne impedance so prikazane na sliki 3. Frekvenca električnega toka narašča od leve proti desni. Prvi minimum na krivuljah pri višjih upornostih predstavlja vsoto upornosti mej in zrn. Drugi minimum pa upornost samih zrn YSZ. Upornosti mej je vsota prispevkov upornosti silikatne faze na mejah med zrni YSZ, Al_2O_3 zrn in morebitnih por⁹. Od razmerja navedenih faktorjev je odvisna tudi oblika krivulj. Prispevek upornosti mej je najmanjši v primeru dodatka kovinskega Al in fino zrnate glinice, največji pa pri dodatku grobo zrnate glinice. V zadnjem primeru velika zrna Al_2O_3 očitno ovirajo prevajanje, kar je znan pojav iz literature¹⁰.

4. Sklepi

Preiskovali smo vpliv velikosti delcev dodatka Al_2O_3 oziroma kovinskega Al na mikrostrukturo ter mehanske in električne lastnosti YSZ/ Al_2O_3 kompozita. YSZ se pri temperaturah od 1400 do 1500°C sintra do skoraj teoretične gostote, z dodatkom Al_2O_3 pa se gostota zniža. Al_2O_3 ostaja na mejah med zrni in v primeru drobno zrnate glinice ali kovinskega Al zavira rast zrn. Dodatek grobo zrnate glinice CT999 pa ne vpliva bistveno na mikrostrukturo matrice YSZ. Rezultati meritev upogibnih trdnosti kažejo, da dodatek aktivnega prahu Al_2O_3 ali Al k YSZ upogibno trdnost nekoliko zniža, skoraj za polovico pa je nižja pri dodatku grobo zrnate glinice. Omeniti velja, da imajo vzorci z dodatkom kovinskega Al precej višje upogibne trdnosti, kot material z dodatkom grobe glinice, ki ima primerljivo gostoto. Specifična upornost YSZ brez dodatka ter z dodatkom tako fino kot grobo zrnate glinice so podobne, medtem ko dodatek kovinskega Al zniža električno upornost. Meritve kompleksne impedance so pokazale, da je prispevek upornosti mej najmanjši v primeru dodatka kovinskega Al in fino zrnate glinice, največji pa pri dodatku grobo zrnate glinice.

5. Zahvala

Ministrstvu za znanost in tehnologijo Slovenije se zahvaljujemo za finančno podporo.

6. Literatura

- 1 N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 1993, 3, 563-588
- 2 R. Stevens, *Zirconia and Zirconia Ceramics*, 1986 (Second Ed.), Published by Magnesium Electron Ltd., Twickenham, England
- 3 L. M. Navarro, R. Recio, J. R. Durado, P. Duran, *Third Euro Ceramics*, Vol. 2, Ed. by P. Duran et J. F. Fernandez, Editrice Iberica S. A., 1993, 281-286
- 4 M. Miyayama, H. Yanagida, A. Asada, *Am. Ceram. Bull.*, 64, 1985, 660-664
- 5 M. Filal, C. Lacour, M. C. Amara, G. Petot-Ervas, C. Petot, *Electroceramics IV*, Vol. 2, Ed. by R. Wasser, IWE RWTH Aachen, Aachen 1994, 789-792
- 6 M. C. Steil, F. Thevenot, L. Dessemond, M. Kleitz, *Third Euro Ceramics*, Vol. 2, Ed. by P. Duran and J. F. Fernandez, Editrice Iberica S. A., 1993, 271-280
- 7 O. Yamamoto et al., *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 437-444
- 8 N. Claussen, T. Le, S. Wu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 5, 1989, 29-35
- 9 S. P. Badwal and A. E. Huges, *Proc. 2nd Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells*, Commission of the European Communities (Ed. F. Grosz, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto), Athens, 1991, 445-454
- 10 M. Kleitz, L. Dessemond, M. C. Steil, *SOFCE Materials*, Process Engineering and Electrochemistry, Ed. by P. Biedermann, B. Krahl-Urban, Forschungszentrum Jülich, Jülich 1993, 147-165