

## ŠTUDIJA MIKROSTRUKTURE TISKANIH SLOJEV YSZ NA PODLAGI Ni-YSZ

### MICROSTRUCTURE CHARACTERISATION OF SCREEN-PRINTED LAYERS OF YSZ ON Ni-YSZ SUBSTRATE

**Marjan Marinšek, Barbara Kapun, Andreja Zupančič Valant,  
Klementina Zupan, Gregor Kapun, Jadran Maček**

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija  
marjan.marinsek@fkkt.uni-lj.si

*Prejem rokopisa – received: 2005-10-10; sprejem za objavo – accepted for publication: 2006-01-23*

Kompozitni material na osnovi niklja in z itrijevimi oksidom stabiliziranega cirkonijevega oksida (Ni-YSZ) je bil pripravljen po metodi zgorevalne sinteze z vsebnostjo 50 prostorninskih deležev niklja. Uporabljeni ionski prevodnik YSZ je bil komercialno dostopna kemikalija proizvajalca TOSH z oznako TZ-8Y. Difuzijski členi so bili pripravljene s stiskanjem mešanega oksida NiO-YSZ v tabletko in kasnejšim nanašanjem ionskega prevodnika s tehniko tiskanja. Ionski prevodnik YSZ je bil za tiskanje pripravljen tako, da je bila suha snov (YSZ) dispergirana v organski fazi z različnimi masnimi deleži prahu YSZ (40, 50 in 60 %) ter homogenizirana pri različnih časih (0, 5, 10, 30 in 60 minut). Rezultati reološke analize pripravljenih past ionskega prevodnika pokažejo, da ima pasta, homogenizirana 10 min in 30 min, za tiskanje najugodnejše elastične in viskozne lastnosti. Po sintranju in redukciji difuzijskih členov je bila med plastema opažena najboljša oprijemljivost in sinterbilnost pri pasti z masnim deležem 40 % suhe snovi ter časom homegenizacije 10 min oziroma 30 min. Prav tako v tem primeru ni bilo videti razslojevanja med plastmi. Z redukcijo NiO do Ni postane anodni material porozen, medtem ko elektrolit ohrani relativno visoko gostoto.

**Ključne besede:** sitotisk, paste YSZ, viskoelastične lastnosti, mikrostruktura

The temperature-expansion-coefficient mismatch of different layers in solid-oxide fuel cell (SOFC) systems and the consequent delamination of layers are major problems that have to be solved when different materials are co-sintered to form a dense body. Investigated diffusion couples were made by subsequent screen-printing of yttria-stabilized zirconia pastes (YSZ) on NiO-YSZ pellet substrates. NiO-YSZ mixed powders for the substrate preparation were synthesized by the combustion route, while YSZ for the screen-printing pastes was a commercial powder (TOSH, TZ-8Y). Prior to printing the YSZ powder was dispersed in the organic liquid phase in ratios from 40 % solid YSZ powder and 60 % liquid phase to 60 % solid YSZ powder and 40 % liquid phase, and then submitted to different homogenization procedures. According to the performed rheological tests the optimal homogenization time interval for the preparation of the YSZ paste was 10 min to 30 min, and the most favourable paste composition contained 40 % solid powder and 60 % liquid phase. In this case no delamination was observed in the co-sintered NiO-YSZ/YSZ diffusion couple. The final porous substrate microstructure was achieved by temperature programmed reduction, where the NiO-YSZ layer was transformed into Ni-YSZ cermets.

**Key words:** screen-printing, YSZ paste, visco-elastic properties, microstructure

## 1 UVOD

Visokotemperaturne gorivne celice sestavljajo plasti kompozitne anode Ni-YSZ (kermet niklja in z itrijevimi stabiliziranega cirkonijevega dioksida), elektrolita YSZ ter katode perovskitnega tipa, posamezne enote pa med seboj povezuje vmesnik perovskitnega tipa<sup>1,2</sup>. Eden od ključnih problemov pri razvoju komponent za visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom je usklajevanje temperaturnih razteznostnih koeficientov vseh njenih sestavnih delov, tako, da med delovanjem celice ne pride do razslojevanja na mejah med komponentami. Ena od možnosti za zmanjšanje razslojevanja je tudi prilagoditev debelin posameznih slojev celice<sup>3-5</sup>.

Nanašanje ene komponente gorivne celice na drugo s tehniko sitotiska omogoča pripravo tankega gostega ali poroznega sloja na podlagi debeline od nekaj mikrometrov do nekaj deset mikrometrov<sup>6</sup>. Viskozna pasta za nanose vsebuje keramičen prah, organsko vezivo in plastifikator, ki ga po sušenju odžgemo pri povišanih temperaturah<sup>7</sup>. Kompleksen reološki odziv paste je

odvisen od volumenskega deleža keramične faze, oblike, velikosti ter od porazdelitve keramične faze ter interakcije med le-to in dispeznim medijem. Nad določenim deležem trdne faze preidejo suspenzije navadno v t. i. ne-newtonske tekočine. Za različne disperzne sisteme reološke lastnosti precej variirajo zato ni mogoče v naprej napovedati lastnosti tekočine. Karakteristiko določimo s serijo preskusov (npr. strižna napetost v odvisnosti od strižne hitrosti) pri različnih pogojih. Vrsto veziva izberemo glede na uporabljen keramičen prah ter namen tiskanja, njegovo količino pa prav tako določimo s poskusi. Kvalitetno tiskanje dosežemo z nanosi, ki imajo ustrezne elastične in viskozne lastnosti. Pomembno je, da so nanosi enakomerni in ostanejo na mestu nanosa.

Prispevek obravnava problematiko priprave tiskane sloja elektrolita (YSZ) na kompozitni anodi (Ni-YSZ). V seriji poskusov smo z analizo mikrostruktur ko-sintranih in reduciranih difuzijskih členov izbrali ustrezno količino veziva ter določili optimalen čas homegenizacije paste. Na osnovi rezultatov reološke

analize pa smo določili najprimernejše elastične in viskozne lastnosti paste za tiskanje plasti elektrolita.

## 2 EKSPERIMENTALNO DELO

Anodni material smo pripravili z modificirano metodo zgorevalne sinteze iz citratno-nitratnih začetnih snovi<sup>8</sup>. Reakcijske zmesi smo pripravili tako, da smo ustrezne kovinske nitrata ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6,1H_2O$ ,  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) raztopili v minimalni količini vode ter dodali vodno raztopino citronske kisline. Molsko razmerje med citronsko kislino in nitratnimi ioni je bilo 0,18. Reakcijsko zmes smo prenesli v 500-mililitrsko bučko ter jo sušili pri temperaturi 60 °C in nižjem tlaku (vodna črpalka 2,7 kPa). Po sušenju smo citratno-nitratni gel oblikovali v tableto (90 MPa,  $\Phi = 12$  mm,  $h = 30$  mm). Gel smo točkovno vžgali na vrhu pripravljene tablete z miniaturnim gorilnikom. Po sintezi smo produkt mokro mleli 3 h v ahatnem planetarnem mlinu (15 mL etanola) in 1 uro suho mleli v planetarnem mlinu ter kalcinirali (1 uro, 900 °C). Tako pripravljen kompozitni material smo stisnili v tablete (70 MPa,  $\Phi = 6$  mm,  $h \sim 3$  mm) in jih toplotno obdelali (1 ura, 1000 °C).

Na pedsintrane tablete NiO-YSZ smo s tiskanjem (število luknjic: 100 mm<sup>-2</sup>) nanegli suspenzijo elektrolita različne sestave v masnih deležih: a) 50 % YSZ - TOSH TZ-8Y in 50 % organskega nosilca – 15 % etilceluloza, 60 %  $\alpha$ -terpineol, 25 % butil-karbitol-acetat; b) 40 % YSZ in 60 % organskega nosilca ali c) 60 % YSZ in 40 % organskega nosilca. Suspenzijo smo homogenizirali na različne načine: 1) homogenizacija v ahatni tarilnici 5 min, 2) homogenizacija na trovaljčniku 5 min, 3) homogenizacija na trovaljčniku 10 min, 4) homogenizacija na trovaljčniku 30 min, 5) homogenizacija na trovaljčniku 60 min. Pri pripravljenih pastah smo izmerili reološke lastnosti z aparaturo HAAKE REOSTRESS RS 150.

Potiskane tablete smo sušili na zraku pri sobni temperaturi 24 ur ter jih nato sintrali v silitni peči 2 uri pri 1300 °C (segrevalna hitrost 1 K/min). Pred določitvijo mikrostrukture na fazni meji anoda (Ni-YSZ)-elektrolit (YSZ) smo tablete prelomili in reducirali pri 900 °C 3 ure v atmosferi Ar/H<sub>2</sub>, (volumenski delež H<sub>2</sub> 4 %) Mikrostruktura vzorcev je bila narejena na elektronskem mikroskopu FE-SEM SUPRA 35VP. Segrevalne krivulje vzorcev smo posneli z mikroskopom LEITZ WETZLAR.

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

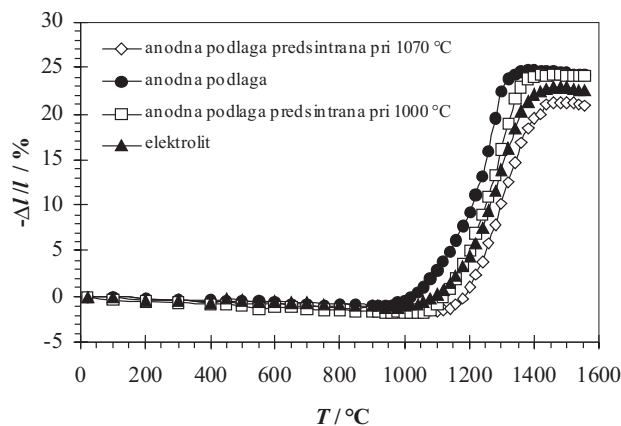
Pri izdelavi večslojnih sistemov je ključnega pomena, da se izognemo razslojevanju posameznih plasti, tako med procesom priprave, kakor tudi med kasnejšo uporabo (ali obratovanjem) izdelka. Takšno kompatibilnost posameznih slojev moramo zagotoviti tako s kemijskega stališča, kjer velja, da se v slojih ali med njimi ne smejo dogajati neželene reakcije, ki bi

zmanjševale učinkovitost večslojnega sistema, kakor tudi s fizikalnega stališča, kar pomeni, da morajo imeti posamezni sloji podobne fizikalne lastnosti.

Različni materiali, ki smo jih uporabili v procesu priprave večslojnega sistema se med termično obdelavo krčijo različno (**slika 1**). Anodni kompozit NiO-YSZ se začne krčiti dobrih 100 °C prej kot material YSZ za elektrolit. Tudi relativni skrček anodnega materiala je pri sintranju večji kot skrček elektrolita YSZ ( $-\Delta l/l_{NiO-YSZ} = 24,3$  %;  $-\Delta l/l_{YSZ} = 22,6$  %). Ker različni skrčki ter temperaturni intervali intenzivnega krčenja med procesom ko-sintranja večslojnega sistema lahko vodijo do nastanka razpok na fazni meji dveh slojev in posledično do razslojevanja, smo anodno podlago, na katero je bil natisnjen sloj elektrolita, predhodno deloma sintrali. S takšnim pedsintranjem podlage lahko dimenzijske spremembe med sintranjem ter temperaturne intervale sintranja posameznega sloja uspešno prilagodimo. Na podlagi nekaterih preliminarnih preskusov ter merjenih krivulj sintranja je bila izbrana temperatura pedsintranja anodne podlage, ki zadovoljivo prilagodi sinterabilne lastnosti anodne podlage in natisnjene sloja YSZ, 1000 °C.

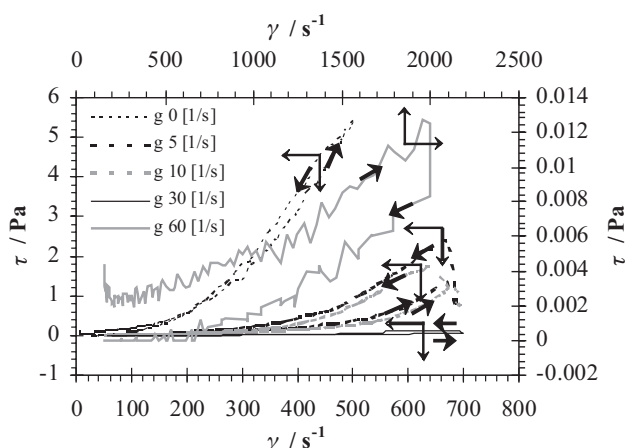
Za nanašanja sloja YSZ na pedsintrano podlago NiO-YSZ je bila uporabljena tehnika sitotiska, ki omogoča pripravo tankega in gostega sloja, debeline nekaj mikrometrov. Za pripravo ustreznih natisnjenih slojev je ključnega pomena, da ima pasta za tiskanje ustrezne visko-elastične lastnosti. Pomembno je, da je viskoznost paste takšna, da le-ta lepo steče skozi mrežico, hkrati pa mora biti pasta dovolj elastična, da ostane na potiskani podlagi, ko mrežico umaknemo. Karakteristične reološke lastnosti past, pripravljenih z različnimi časi gnetenja na trovaljčniku, so prikazane v slikah 2–5.

S časom gnetenja se reološke lastnosti pripravljenih past spreminjajo. Pri kratkih časih gnetenja se pripravljena pasta vede kot antitiksotropna (reopektična) tekočina. To pomeni, da strižna napetost s časom pri



**Slika 1:** Krivulje sintranja YSZ-materiala za elektrolit in različni obdelani anodni podlag

**Figure 1:** Sintering curves of YSZ electrolyte powder and different anode substrates

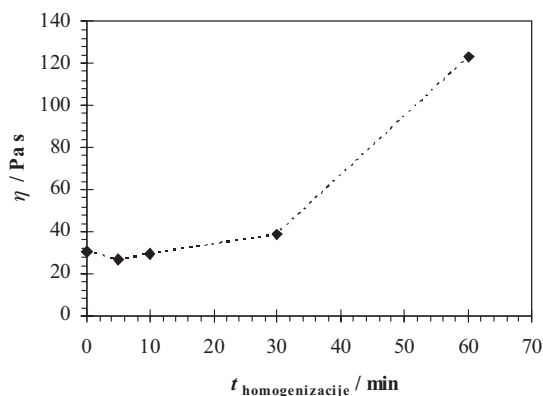


**Slika 2:** Odvisnost strižne napetosti različno gnetenih past (50 % YSZ in 50 % tekoče faze) od strižne hitrosti

**Figure 2:** Shear stress vs. strain rate of YSZ pastes (50 wt. % YSZ and 50 wt. % liquid phase) prepared with different homogenization time

konstantni strižni hitrosti reverzibilno narašča. Takšne lastnosti izkazujejo paste, homogenizirane v tarilnici (brez homogenizacije na trovaljčniku) ali homogenizirane do 30 min na trovaljčniku (**slika 2**). Reopektičnost past, pripravljenih pri kratkih časih gnetenja, pripisujemo njihovi notranji strukturi, ki naj bi še vedno vsebovala večje aglomerate trdne komponente, dispergirane v tekoči komponenti. Pasta, gnetena 30 min, izkazuje pseudoplastične lastnosti, kar pomeni, da je viskoznost tako pripravljene paste v območju nizkih strižnih hitrosti konstantna. Po 60 min homogenizacije na trovaljčniku se pripravljena pasta vede kot tiksotropna tekočina (strižna napetost pri konstantni strižni hitrosti s časom pada). V tako pripravljene pasti pri danih strižnih pogojih viskoznost s časom upada, kar pomeni, da se trdni delci v pasti urejajo v smeri delovanja striga. Hkrati s prehodom iz antitiksotropne v tiksotropno tekočino viskoznost pripravljene pasti močno naraste (**slika 3**).

Paste za tiskanje se vedejo viskoelastično. To pomeni, da lahko pripravljene paste del v sistem



**Slika 3:** Viskoznost pripravljene past (50 % YSZ in 50 % tekoče faze) v odvisnosti od časa homogenizacije na trovaljčniku

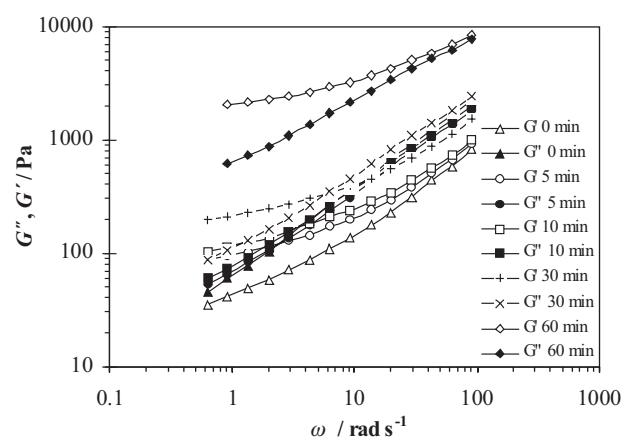
**Figure 3:** Viscosity vs. homogenization time of YSZ pastes (50 wt. % YSZ and 50 wt. % liquid phase)

vstopajoče energije (delovanje strižnih, nateznih ali tlačnih sil) shranijo, po sprostitvi napetosti (prenehanju delovanja sile) pa del deformacije povrnejo. S stališča uporabnosti paste za tiskanje je viskoelastična lastnost izredno pomembna. Primerne viskozne in elastične lastnosti paste namreč pomenijo, da se bo med procesom tiskanja pasta (ko se le-ta porine skozi mrežico za tiskanje) razlila po površini podlage, hkrati pa se zaradi svojih elastičnih lastnosti po njeni površini ne razleže preveč.

Viskoelastične lastnosti pripravljene past smo določali z oscilacijskimi reološkimi preskusi, na osnovi katerih smo izračunali frekvenčno odvisni funkciji  $G'(\omega)$  in  $G''(\omega)$ , ki pomenita modul akumulacije energije (elastični modul) in modul energijskih izgub (viskozni modul) (**slika 4**). Funkciji  $G'(\omega)$  in  $G''(\omega)$  sta dva parametra kompleksnega modula  $G^*$ , ki pomeni celoten odpor snovi proti sinusni deformaciji in je definiran kot  $G^* = \sigma_0 / \gamma_0$ .

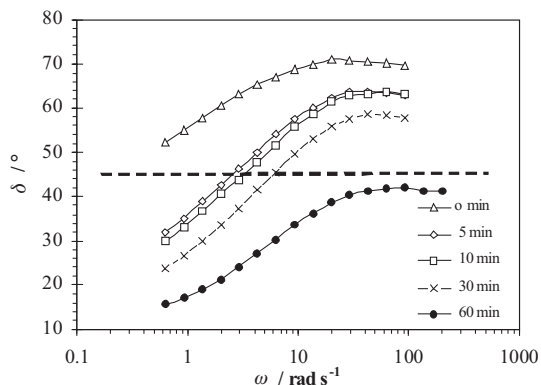
Rezultati, predstavljeni na **sliki 4**, kažejo, da se viskozni  $G''(\omega)$  in elastični prispevek  $G'(\omega)$  k viskoelastičnemu odzivu past s časom gnetenja spreminjata. Pripravljene paste, kjer je bil čas homogenizacije na trovaljčniku manjši ali enak 30 min, imajo podobne viskozne lastnosti, razlikujejo pa se v elastičnih lastnostih. V pasti, ki ni bila homogenizirana na trovaljčniku (čas homogenizacije 0 min) pri viskoelastičnem odzivu prevladuje viskozni prispevek, kar s stališča uporabnosti paste pomeni, da pod vplivom striga (med tiskanjem) pasta preveč teče. Nasprotno, 60 min homogenizacije paste na trovaljčniku pomeni, da v viskoelastičnem odzivu paste prevladuje elastična komponenta, kar pomeni, da pod strižno obremenitvijo takšna paste ne teče dobro, ampak se strga.

Iz analize oscilatornih meritev viskoelastičnih lastnosti past lahko izračunamo tudi parameter faznega zamika  $\delta$ , katerega tangens je razmerje viskoznega in elastičnega modula in dejansko podaja zamik med



**Slika 4:** Frekvenčna odvisnost viskoznega ( $G''$ ) in elastičnega ( $G'$ ) modula pripravljene past (50 % YSZ in 50 % tekoče faze)

**Figure 4:** Frequency dependence of viscous ( $G''$ ) and elastic ( $G'$ ) module demonstrated on YSZ pastes (50 wt. % YSZ and 50 wt. % liquid phase)

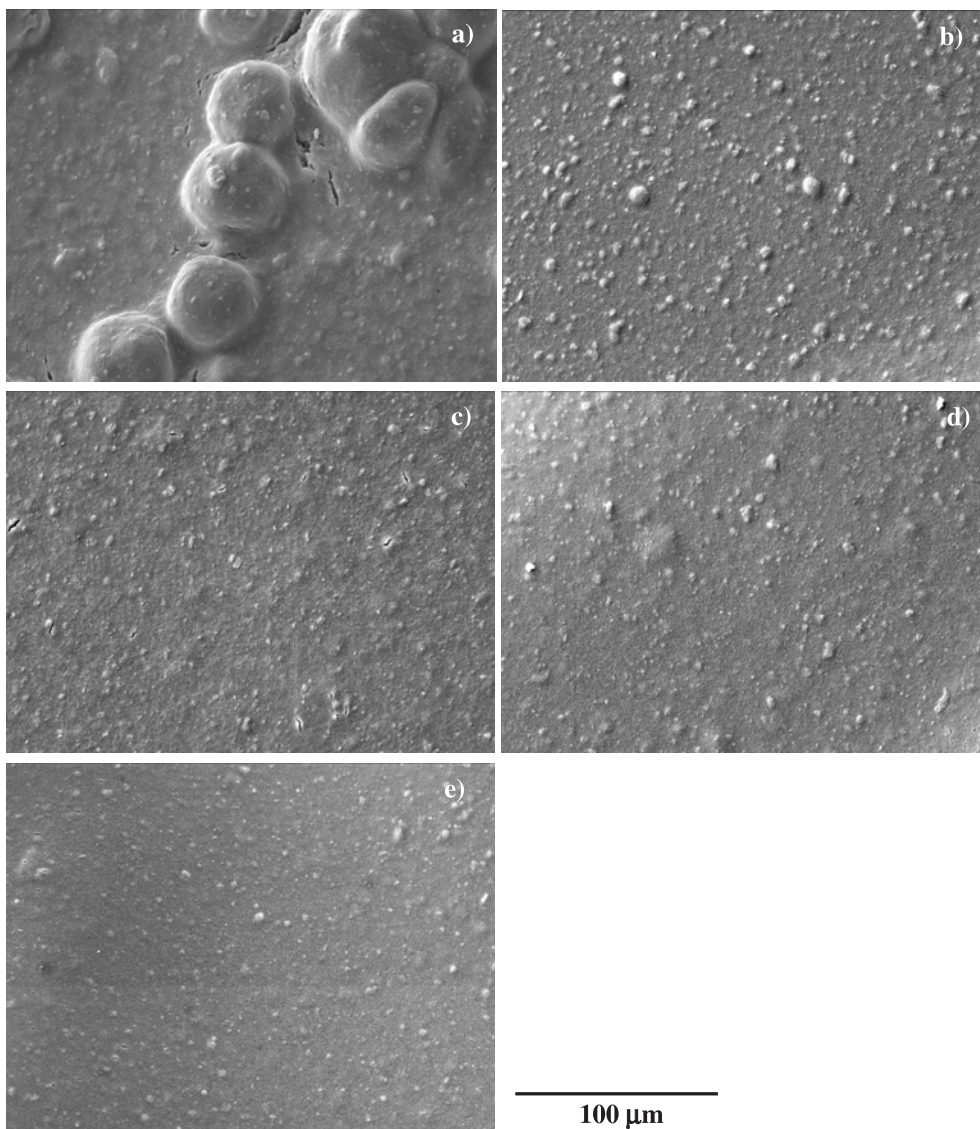


**Slika 5:** Frekvenčna odvisnost faznega zamika za različno homogenizirane paste (50 % YSZ in 50 % tekoče faze)

**Figure 5:** Frequency dependence of phase lag of differentially homogenized YSZ pastes (50 wt. % YSZ and 50 wt. % liquid phase)

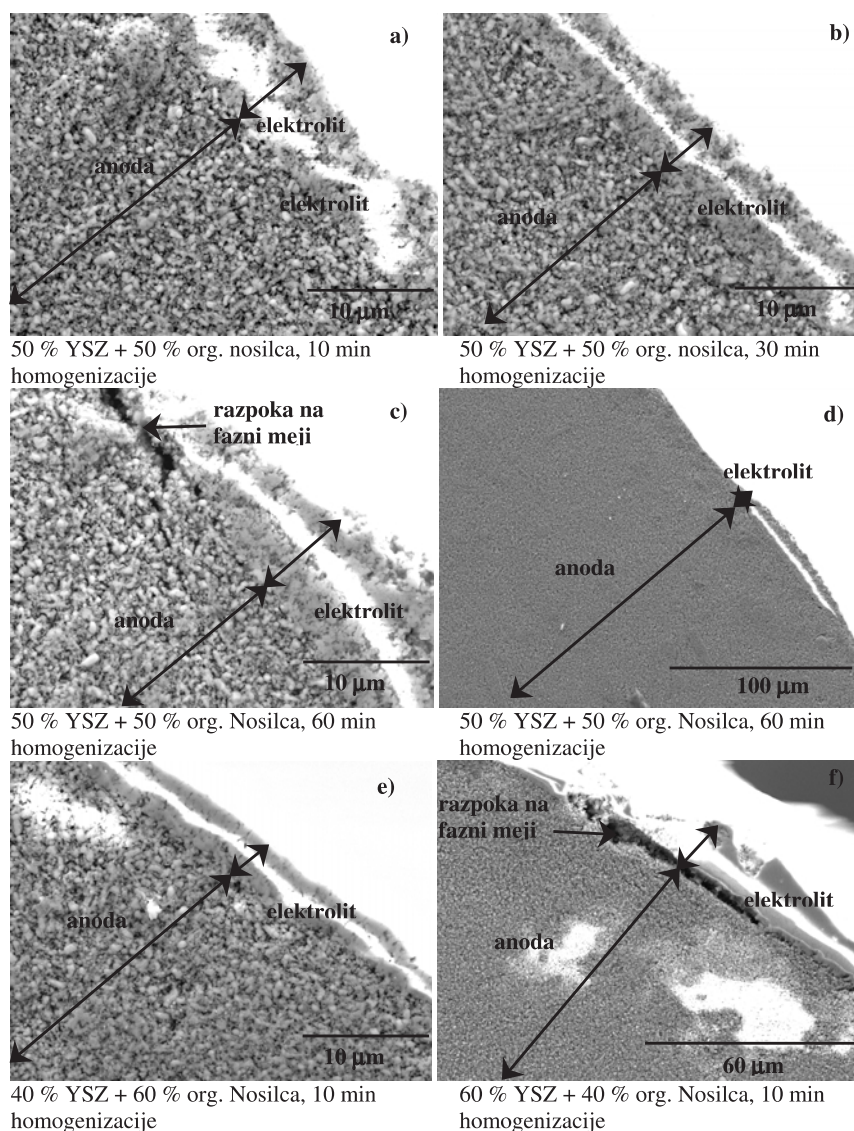
inducirano napetostjo v preskušani snovi in vsiljeno deformacijo (**slika 5**). Za viskoelastične snovi velja, da je vrednost  $\delta$  med  $0^\circ < \delta < 90^\circ$ . Pri vrednosti  $\delta = 45^\circ$  je elastični modul enak viskozniemu, kar s stališča uporabnosti past pomeni, da bodo takšne paste v največji meri prekrile potiskano površino. Podobnost med viskoznim in elastičnim prispevkom k viskoelastičnim lastnostim izkazujejo paste, kjer se je čas homogenizacije na trovaljčniku gibal med 5 min in 30 min.

Nekatere reološke značilnosti past smo v povezavi z njihovo strukturo spremljali z opazovanjem SEM-posnetkov nanosov past, ki smo jih pripravili s pomakanjem stekel v različno homogenizirane paste (**slika 6**). S časom gnetenja paste na trovaljčniku se homogenost le-te povečuje. Paste pripravljene z mešanjem trdne (YSZ) in tekoče (etilceluloza,  $\alpha$ -terpineol, butil-



**Slika 6:** Nanosi različno homogeniziranih past (50 ut. % YSZ in 50 ut. % tekoče faze) na steklu: a) 0 min homogenizacije; b) 5 min homogenizacije; c) 10 min homogenizacije; d) 30 min homogenizacije; e) 60 min homogenizacije

**Figure 6:** Microstructure of YSZ layers prepared from differentially homogenized pastes (50 wt. % YSZ and 50 wt. % liquid phase): a) 0 min of homogenization; b) 5 min of homogenization; c) 10 min of homogenization; d) 30 min of homogenization; e) 60 min of homogenization



**Slika 7:** Z različnimi pastami potiskane in termično obdelane podlage Ni-YSZ

**Figure 7:** Microstructure of YSZ layers on Ni-YSZ substrates

karbitol-acetat) komponente samo v tarilnici vsebujejo velik delež relativno velikih aglomeratov (slika 6a). Delež večjih aglomeratov ter njihova relativna velikost s časom homogenizacije padata (slike 6b–6e). Takšno povečevanje homogenosti past je v skladu s pričakovanji na podlagi izmerjenimi reoloških lastnosti – postopnega urejanja notranje strukture paste in prehoda iz reopektičnega do tiksotropnega odziva.

Uporabnost pripravljenih tiskarskih past smo spremljali z določevanjem mikrostrukture potiskanih podlag NiO-YSZ, kjer se je izkazalo, da je mikrostruktura ter kvaliteta adhezije natisnjenih slojev odvisna od reoloških lastnosti različno pripravljenih past (slika 7).

Gostota natisnjenega sloja elektrolita je močno odvisna od sestave paste za tiskanje. Natisnjeni sloji, pripravljeni s pastami, ki vsebujejo manj trdne komponente ( $w = 40\%$ ), po sintranju izkazujejo bolj gosto

strukturo (slika 7d). Večji delež trdne komponente namreč rezultira v večji viskoznosti pripravljene paste. S stališča viskoelastičnih lastnosti past z večjim deležem trdne komponente prevladuje elastični odziv, kar pomeni, da pasta med tiskanjem teče slabše. Posledično se natisnjeni sloji med sintranjem slabše zgoščujejo (slike 7a, e). Če se masni delež trdne komponente v pasti zviša na 60%, se ne glede na čas gnetenja paste na fazni meji natisnjen sloj-podlaga vedno pojavi razpoka (slika 7f).

Nastanek razpok je vedno opazen tudi pri uporabi past, kjer je bil čas homogenizacije zelo dolg (60 min; slika 7d). Dolgi časi homogenizacije pa pomenijo tudi, da pasta med tiskanjem površine podlage ne prekrije enakomerno. S stališča viskoelastičnih lastnosti past močno izražena elastična komponenta pomeni, da relaksacijski časi tako pripravljenih past zelo narastejo. Zaradi tega se debelina natisnjenega sloja po površini podlage spreminja (slike 7a, b, c).

#### 4 SKLEP

Z različnimi postopki homogenizacije na trovaljčniku smo na osnovi trdne (YSZ) in tekoče (etilceluloza,  $\alpha$ -terpineol, butil-karbitol-acetat) komponente pripravili paste za tiskanje. Reološke lastnosti past so močno odvisne od njihove sestave in časa homogenizacije. Pri krajših časih homogenizacije (do 30 min) izkazujejo paste reopektične lastnosti, kar je posledica njihove notranje strukture. V tem intervalu homogenizacije paste še vedno vsebujejo aglomerate trdne faze, kar rezultira kot neenakomerno gosta struktura v natisnjenih slojih. Po 30 min homogenizacije paste izkazujejo psevdoplastične lastnosti. Viskozne in elastične lastnosti tako pripravljenih past so podobne, kar pomeni, da se bo med tiskanjem pasta razlila po površini podlage, hkrati pa se zaradi svojih elastičnih lastnosti ne bo razlezla preveč. Šestdeset minut homogenizacije paste pomeni, da bo le-ta izkazovala tiksotropne lastnosti. Elastična komponenta v tako pripravljenih pastah prevladuje nad viskozno. Posledično so natisnjeni sloji tako pripravljenih past neenakomerne debeline, hkrati pa se na fazni meji podlaga Ni-YSZ-natisnjeni sloj YSZ pojavijo razpoke.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> J. Gerretsen, A. Mackor, J. P. G. M van Eijk, T. P. M. Koster *Standardization of thermal expansion coefficient (TEC) measurements for testing the compatibility of SOFC components*, in Proc. Of the 2nd Int. Symp.on SOFC, Athens, (1991), 159–166
- <sup>2</sup> N.Q. Minh, *Ceramic fuel cells*, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 3, 563–588
- <sup>3</sup> S. Majumdar, T. Claar, B. Flandermeyer, *Stress and fracture behaviour of monolithic fuel cell tapes*, J. Am. Ceram. Soc., 69 (1986), 628–633
- <sup>4</sup> R. Yamaguchi, K. Hasimoto, H. Sakata, H. Kajiwara, K. Watanabe, T. Setuguchi, K. Eguchi, H. Arai, *Fabrication of porous electrode supported SOFC by wet process*, in Proc. 1<sup>st</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Vol. 2, (Ed. Ulf Bossel), Lucerne, Switzerland, (1994), 475–491
- <sup>5</sup> U. B. Pal, S. C. Singhal, *Electrochemical vapour deposition of yttria-stabilized zirconia films*, J. Electrochem. Soc., 137 (1990), 2937–2941
- <sup>6</sup> L. J. Gauckler, K. Sasaki, A. Mitterdorfer, M. Gödickemeier, P. Bohac, *Processing of SOFC ceramic components*, in Proc. Of 1<sup>st</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Vol. 2, (Ed. Ulf Bossel), Lucerne, Switzerland, (1994), 545–566
- <sup>7</sup> R. W. West in *Ceramic materials for electronics: Processing, properties and applications*, (Ed. R.C. Buchanan), 2<sup>nd</sup> Ed., Marcel Dekker Inc., N.Y., New York, 1991, 453–488
- <sup>8</sup> M. Marinšek, K. Zupan, J. Maček, *Ni-YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis*, Journal of Power Sources, 106 (2002), 178–188