



Badania stabilności chemicznej kompozytowego elektrolitu 3-YSZ-Al₂O₃ w stosunku do materiałów elektrodowych do zastosowania w średnitemperaturowych ogniwach paliwowych

Chemical stability of a 3-YSZ-Al₂O₃ electrolyte in relation to electrode materials for use in the intermediate-temperature solid oxide fuel cells

Sebastian Molin^{1,2}, Michał Bobruk³, Jan Wyrwa³, Justyna Pleśniak³, Tomasz Brylewski^{3*}

1 Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Politechnika Gdańska,
ul. G. Narutowicza 11/12, 80–233 Gdańsk

2 Department of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark,
Frederiksborgvej 399, 4000 Roskilde, Dania

3 AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
al. A. Mickiewicza 30, 30–059 Kraków

*e-mail: brylew@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

Jednym z podstawowych wymogów stawianych materiałom na elektrolity do średnitemperaturowych ogniw paliwowych IT-SOFC (ang. *intermediate-temperature solid oxide fuel cells*) jest ich kompatybilność chemiczna z elektrodami w temperaturach zarówno eksploatacji, jak i wytwarzania ogniw. W celu sprawdzenia, czy badany w pracy kompozytowy elektrolit o osnowie z częściowo stabilizowanego ditlenku cyrkonu i z wtrąceniami tlenku glinu w ilości 1% mol. (3-YSZ-Al₂O₃) może zostać zastosowany w celu zapewnienia odpowiedniej sprawności ogniw IT-SOFC przez długi okres eksploatacji, przeprowadzono analizę jego stabilności chemicznej w stosunku do materiału katody La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ (LSCF48) oraz w stosunku do NiO, stanowiącego główny składnik materiału anody. Po wygrzewaniu mieszaniny elektrolitu i katody w proporcji wagowej 1:1 w 1273 K przez 5 i 100 godz., stwierdzono obecność nowych faz, które mogą wpływać na pogorszenie właściwości elektrochemicznych złącza elektrolit/katoda. W warunkach przewidywanej pracy ogniwa, tj. w temperaturze 1073 K elektrolit wykazuje zdecydowanie wyższą stabilność chemiczną w kontakcie z anodą niżeli w kontakcie z katodą, która wynika z ograniczonej wzajemnej dyfuzji kationów w układzie 3-YSZ-Al₂O₃/NiO.

SŁOWA KLUCZOWE: IT-SOFC, elektrolit, katoda, anoda, stabilność chemiczna

ABSTRACT

One of the main features required of materials to be applied as electrolytes in intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) is their chemical compatibility with electrodes at both operating temperatures and the temperatures at which the cells are manufactured. To verify whether the investigated composite electrolyte with a matrix consisting of partially stabilized zirconia and alumina inclusions of 1 mol% (3-YSZ-Al₂O₃) can be applied to ensure a sufficiently high long-term operating efficiency of IT-SOFCs, its chemical stability was analyzed via exposure to the La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ (LSCF48) cathode material and NiO, which constitutes the main component of the anode material. After annealing the mixture consisting of the electrolyte and the cathode material at a mass ratio of 1:1 for 5 and 100 hours at 1273 K, the presence of new phases that might affect the electrochemical properties of the electrolyte/cathode junction was observed. Under the anticipated operating conditions of the cell, i.e. at 1073 K, the electrolyte exhibits significantly higher chemical stability in contact with the anode material than when exposed to the cathode one, which can be attributed to the reduced interdiffusion of cations in the 3-YSZ-Al₂O₃/NiO system.

KEYWORDS: IT-SOFC, Electrolyte, Cathode, Anode, Chemical stability

1. Wstęp

Rosnąca degradacja środowiska naturalnego oraz wzrost zapotrzebowania energetycznego zmusza współczesne społeczeństwo do poszukiwania coraz to nowszych rozwiązań w zakresie ekologicznej energetyki. Jednym z perspektywicznych rozwiązań mogących zapewnić dostęp do czystej energii są zyskujące coraz bardziej na popularności ogniwa paliwowe, które należą do tzw. „technologii pośrednich”. Dzięki bezpośredniej przemianie energii chemicznej w energię elektryczną pozwalają one z jednej strony efektywnie wykorzystywać paliwa zasilające obecnie tradycyjne urządzenia, a z drugiej znacznie obniżyć poziom emisji gazów cieplarnianych. Kolejnym poważnym atutem jest możliwość magazynowania nadmiaru energii elektrycznej w postaci energii chemicznej [1].

Na przestrzeni ostatnich lat opracowano wiele różnych typów ogniwa paliwowych. Spośród nich nadzieją energetyki mają być stałotlenkowe ogniwa paliwowe typu SOFC (ang. *solid oxide fuel cells*), które mogą pracować z dużą wydajnością w temperaturach 700–1000 °C. Do ich konstrukcji nie jest wymagane stosowanie drogich materiałów elektrodowych w postaci metali szlachetnych, na których w zasadzie opiera się budowa różnych typów niskotemperaturowych ogniwa paliwowych [2]. W przypadku ogniwa typu SOFC stosuje się zazwyczaj niedrogie materiały ceramiczne, które są odporne na działanie wysokich temperatur [3].

Rozpowszechnienie na szeroką skalę ogniwa paliwowych typu SOFC z elektrolitem wytwarzanym z całkowicie stabilizowanego ditlenku cyrkonu typu C-YSZ (ang. *cubic yttria stabilized zirconia*) o wysokim przewodnictwie jonowym, napotyka na poważną barierę, którą jest: niska wytrzymałość mechaniczna, słaba odporność na szoki termiczne oraz konieczność pracy w wysokich temperaturach rzędu 900–1200 °C. W związku z powyższym, strategicznym celem dla energetyki wodorowej stało się opracowanie technologii wytwarzania średnitemperaturowych ogniwa paliwowych IT-SOFC (ang. *intermediate-temperature solid oxide fuel cells*), które mogą pracować z dużą sprawnością energetyczną w zakresie 600–800 °C. Obiecującą drogą prowadzącą do realizacji tego celu jest zastąpienie elektrolitu C-YSZ przez elektrolit wykonany z częściowo stabilizowanego ditlenku cyrkonu o strukturze tetragonalnej, który zawiera 3% mol. Y₂O₃ (3-YSZ). Tworzywo 3-YSZ wyróżnia się nie tylko wyższą wytrzymałością mechaniczną, ale także wyższym przewodnictwem elektrycznym w temperaturach poniżej 700 °C w porównaniu do C-YSZ. Stwierdzono, że dodatek Al₂O₃ wprowadzony w ilościach przekraczających jego graniczną rozpuszczalność w materiale 3-YSZ może w pewnych

1. Introduction

The growing degradation of the natural environment and the increase in energy demand forces modern society to look for newer and newer solutions in the field of green energy. The increasingly popular fuel cells, which belong to the so-called „indirect technologies”, are one of the prospective solutions that can provide access to clean energy. Thanks to the direct conversion of chemical energy into electricity, they allow on the one hand to effectively use fuels that currently supply traditional equipment, and on the other, significantly reduce the level of greenhouse gas emissions. The ability to store excess electricity in the form of chemical energy is another major advantage [1].

Over the last years, many different types of fuel cells have been developed. Among them, the hope of power engineering is to be solid oxide fuel cells (SOFCs), which can work with high efficiency at temperatures of 700–1000 °C. For their construction it is not required to use expensive electrode materials in the form of precious metals, on which the construction of various types of low-temperature fuel cells is basically based [2]. In the case of SOFC cells, inexpensive ceramic materials are usually used that are resistant to high temperatures [3].

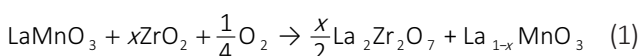
Wide-scale dissemination of SOFC type fuel cells with electrolyte produced from cubic yttria fully stabilized zirconia (C-YSZ) zirconia with high ionic conductivity, encounters a serious barrier, which is: low mechanical strength, poor thermal shock resistance and the need to work at high temperatures of 900–1200 °C. In connection with the above, the strategic goal for hydrogen power engineering has become the development of technology for producing intermediate-temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC), which can work with high energy efficiency in the 600–800 °C range. A promising way to achieve this goal is to replace the C-YSZ electrolyte with an electrolyte made of partially stabilized zirconium dioxide with a tetragonal structure that contains 3 mol% Y₂O₃ (3-YSZ). 3-YSZ material is distinguished not only by higher mechanical strength, but also by higher electrical conductivity at temperatures below 700 °C compared to C-YSZ. It was found that the addition of Al₂O₃ introduced in amounts exceeding its limiting solubility in the 3-YSZ material can under certain conditions contribute to the increase of the electrical conductivity, as well as improvement of its mechanical properties [4–8].

In addition to such key features of solid electrolyte as electrical conductivity, mechanical strength or resistance to oxidation under conditions of low partial pressure of oxygen, i.e. in the fuel environment, electrolyte material for IT-SOFC type cells should be compat-

warunkach przyczynić się do wzrostu przewodnictwa elektrycznego, a także poprawy jego właściwości mechanicznych [4–8].

Opócz tak kluczowych cech elektrolitu stałego jak przewodnictwo elektryczne, wytrzymałość mechaniczna czy odporność na utlenianie w warunkach niskich ciśnień parcjalnych tlenu, tj. w środowisku paliwa, materiał elektrolitowy dla ogniw typu IT-SOFC powinien być kompatybilny z materiałami katody i anody nie tylko pod względem współczynnika rozszerzalności cieplnej, ale także stabilności chemicznej w kontakcie z tymi materiałami w temperaturach zarówno wytwarzania ogniw, jak i ich eksploatacji [9].

Z analizy literatury przedmiotu można wnioskować o wielu problemach związanych z niestabilnością chemiczną elektrolitów na bazie regularnego C-YSZ w kontakcie z różnymi materiałami katodowymi, które wynikają z konieczności stosowania wysokich temperatur pracy tych elementów. W pracach [10] i [11] wykazano, że w temperaturze 900 °C zachodzi reakcja pomiędzy elektrolitem C-YSZ a materiałem katodowym (La,Sr)MnO₃ (LSM) w wyniku której tworzą się nowe fazy o składach La₂Zr₂O₇ (LZ) i/lub SrZrO₃ (SZ) w zależności od zawartości strontu w materiale katodowym. Poniżej przedstawiono zapis takiej reakcji w uogólnionej postaci [12]:

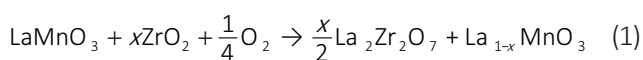


natomiast na rys. 1 przedstawiono diagram fazowy układu CaMnO₃-LaMnO₃-SrMnO₃ dla temperatury 900 °C, ilustrujący obszary współistnienia produktów reakcji perowskitu LaMnO₃ z regularnym elektrolitem C-YSZ [12].

Badania mikrostruktury granicy złącza C-YSZ/

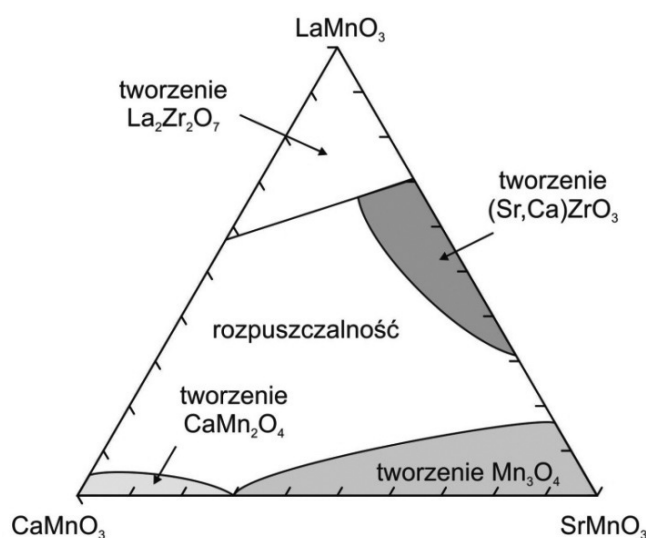
ible with the cathode and anode materials not only in terms of the coefficient of thermal expansion, but also chemical stability in contact with these materials at the temperatures of both cell production and operation [9].

From the analysis of the literature on the subject one can infer many problems related to chemical instability of electrolytes based on cubic C-YSZ in contact with various cathode materials, which result from the necessity of applying high temperatures of these elements. In works [10] and [11] it was shown that at a temperature of 900 °C a reaction occurs between the C-YSZ electrolyte and the cathodic material (La, Sr)MnO₃ (LSM) as a result of which new phases are formed with compositions La₂Zr₂O₇ (LZ) and/or SrZrO₃ (SZ) depending on the strontium content in the cathodic material. The following is a record of this reaction in a generalized form [12]:



and Fig. 1 shows the phase diagram of the CaMnO₃-LaMnO₃-SrMnO₃ system at 900 °C, illustrating the areas of co-existence of reaction products between the perovskite LaMnO₃ and the cubic C-YSZ electrolyte [12].

Studies of microstructure of C-YSZ/La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃ junction by high-resolution electron microscopy showed the presence of amorphous precipitates composed of LZ and SZ in the vicinity of the C-YSZ electrolyte grains, as well as fine-crystalline LZ and SZ phases near the LSM cathode [13]. According to data from work [14], the ionic conductivity of LZ and SZ oxides at a temperature of 1000 °C is several orders of magnitude lower compared to the conductivity of the C-YSZ electrolyte.



Rys. 1. Diagram układu CaMnO₃-LaMnO₃-SrMnO₃ dla temperatury 900 °C [12].

Fig. 1. Phase diagram of the CaMnO₃-LaMnO₃-SrMnO₃ system at 900 °C [12].

La_{0,6}Sr_{0,4}MnO₃ przy użyciu wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej wykazały obecność amorficznych wydzieleni złożonych z LZ i SZ w sąsiedztwie ziaren elektrolitu C-YSZ, a także drobnokrystalicznych faz LZ i SZ w pobliżu katody LSM [13]. Wg danych z pracy [14] przewodnictwo jonowe tlenków LZ i SZ w temperaturze 1000 °C jest o kilka rzędów wielkości niższe w porównaniu do przewodnictwa elektrolitu C-YSZ. Fakt ten tłumaczy się obecnością izolacyjnej warstwy utrudniającej migrację jonów tlenowych wzdłuż granic międzyziarnowych układu elektrolit/katoda. W następstwie czego następuje pogorszenie właściwości elektrochemicznych elektrolitu i katody, a zarazem skrócenie żywotności ogniwa typu IT-SOFC.

W warunkach pracy ogniwa paliwowego SOFC nikiel, stanowiący podstawowy składnik cermetu (Ni-YSZ), może ulegać degradacji morfologicznej w obecności elektrolitu C-YSZ, który zazwyczaj spowalnia ten proces [12]. W początkowym etapie działania ogniwa proces degradacji niklu nie wpływa negatywnie na przebieg reakcji elektrochemicznych. Jednakże wraz z wydłużeniem czasu pracy ogniwa następuje zjawisko aglomeracji cząstek niklu, które w konsekwencji prowadzi do zmian w morfologii powierzchni tej fazy. Wskutek spiekania i dyfuzji niklu oraz jego transportu w formie gazowej obserwuje się wzrost wielkości i zmianę kształtu jego ziaren. Oba te procesy zależą od warunków pracy anody, tj. temperatury i wilgotności. Stopniowa korozja niklu prowadzi do wzrostu oporności elektrycznej złącza elektrolit/anoda [12].

Biorąc pod uwagę powyższe fakty, celowe wydaje się zbadanie stabilności chemicznej kompozytowego elektrolitu o osnowie z częściowo stabilizowanego ZrO₂ i wtrąceniami Al₂O₃ w ilości 1% mol. (3-YSZ-1% mol. Al₂O₃) w stosunku do katody La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ (LSCF48) oraz w stosunku do NiO, stanowiącego główny składnik materiału anody w kontekście możliwości wykorzystania badanego w niniejszej pracy elektrolitu do ogniw paliwowych typu IT-SOFC w układzie planarnym.

2. Eksperyment

2.1. Przygotowanie materiałów do badań

2.1.1. Synteza proszku 3-YSZ metodą współstrącania

Proszek roztworu stałego ZrO₂-Y₂O₃ zawierającego 3% mol. Y₂O₃ (3-YSZ) otrzymano metodą prażenia częściowo bezpostaciowego żelę współstrąconych wodorotlenków. Wyjściowymi substratami do reakcji współstrącania były tlenochlorek cyrkonu(IV) ZrOCl₂ o czystości cz.d.a. (POCH-Gliwice) oraz tlenek itru(III) Y₂O₃ o czystości cz.d.a. (POCH-Gliwice), a odczynnik strącający stanowił wodny roztwór NH₃ o czystości cz.d.a. (POCH-Gliwice) [15].

This fact is explained by the presence of an insulating layer impeding the migration of oxygen ions along the intergranular boundaries of the electrolyte/cathode system. As a result, the electrochemical properties of the electrolyte and the cathode deteriorate, and also shortening the service life of the IT-SOFC type cell.

Under the operating conditions of the SOFC fuel cell, nickel, which is the basic component of the cermet (Ni-YSZ), can be morphologically degraded in the presence of C-YSZ electrolyte, which usually slows down this process [12]. In the initial stage of the cell's operation, the nickel degradation process does not adversely affect the course of electrochemical reactions. However, with the elongation of the working time of the cell, the agglomeration of nickel particles occurs, which consequently leads to changes in the morphology of the surface of this phase. Due to the sintering and diffusion of nickel and its transport in gas form, an increase in the size and a change in shape of its grains is observed. Both of these processes depend on the operating conditions of the anode, i.e. temperature and humidity. Gradual nickel corrosion leads to an increase in electrical resistance of the electrolyte/anode junction [12].

Taking into account the above facts, it seems advisable to study the chemical stability of a composite electrolyte composed of a partially stabilized ZrO₂ matrix and 1 mol% Al₂O₃ inclusions (3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃) in relation to the La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ cathode (LSCF48) and to NiO, which is the main component of the anode material in the context of the possibility of using the studied electrolyte for IT-SOFC fuel cells in a planar system.

2. Experiment

2.1. Preparation of materials for testing

2.1.1. Synthesis of 3-YSZ powder by co-precipitation

Powder of a ZrO₂-Y₂O₃ solid solution containing 3 mol% yttria (3-YSZ) was obtained by calcination a partially amorphous gel of co-precipitated hydroxides. The starting substrates for the co-precipitation reaction were analytically pure zirconium oxychloride ZrOCl₂ with (POCH-Gliwice) and analytically pure yttrium(III) oxide Y₂O₃ (POCH-Gliwice), and the precipitation reagent was an NH₃ aqueous solution (for analysis, POCH-Gliwice) [15].

From the stock solutions by mixing in a volume ratio corresponding to the intended nominal composition, a mixture was obtained which was introduced into the intensively stirred aqueous solution of ammonia. During the co-precipitation reaction the pH of the solution was kept at 9. Repeated washing the gel with distilled water by decanting to remove NH₄Cl was the

Z roztworów wyjściowych przez zmieszanie w stosunku objętościowym, odpowiadającemu zamierzonemu składowi nominalnemu otrzymano mieszaninę, którą wprowadzano do intensywnie mieszanego wodnego roztworu amoniaku. W trakcie reakcji współstrącania pH roztworu utrzymywano na poziomie 9. Kolejną operacją było wielokrotne przemywanie na drodze dekantacji żelu wodą destylowaną w celu usunięcia NH_4Cl . Zabieg ten prowadzono aż do zaniku reakcji na jony chlorkowe. Następnie prekursor odfiltrowano na lejku Büchnera, przemywając jednocześnie roztworem alkoholu izopropylowego, co pozwoliło zapobiec utworzeniu się mocnych aglomeratów.

Otrzymany w powyższy sposób żel poddano suszeniu oraz kalcynacji w temperaturze 800°C przez okres 2 godz. w powietrzu, zaś uzyskany z niego proszek 3-YSZ mielono w młynie mieszadłowym z młynkami cyrkonowymi przez 8 godz.

2.1.2. Impregnacja proszku 3-YSZ roztworem azotanu glinu

Część proszku 3-YSZ poddano impregnacji alkoholowym roztworem azotanu(V) glinu o odpowiednio dobranym stężeniu. Uzyskaną mieszaninę, składającą się z proszku 3-YSZ i 1,0% mol. Al_2O_3 w stosunku do 3-YSZ, intensywnie mieszano przy użyciu mieszadła magnetycznego przez okres 24 godzin.

Po odparowaniu proszek poddawano wygrzewaniu w temperaturze 800°C przez 1 godz. w powietrzu. W analogiczny sposób wygrzewano również wyjściowy proszek 3-YSZ potraktowany jako próbka odniesienia.

2.1.3. Przygotowanie zestawów dwuskładnikowych mieszanin w układach elektrolit/katoda oraz elektrolit/anoda

Do badań stabilności chemicznej wytypowano materiały elektrolitowe 3-YSZ i 3-YSZ-1% mol. Al_2O_3 , a ponadto katodę o składzie $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ oznaczaną w skrócie LSCF48 oraz tlenek nikiel(II) ze względu na fakt, że stanowi główny składnik anody.

W charakterze materiału katodowego zastosowano komercyjny proszek LSCF48 produkcji Marion Technology-Toulouse (Francja). Proszek ten preparowano metodą prażenia częściowo bezpostaciowego żelu współstrąconych wodorotlenków w temperaturze 1100°C w powietrzu przez 10 godz. Ponadto do badań użyto tlenek nikiel(II) o czystości cz.d.a. (POCH-Gliwice).

Badania stabilności chemicznej obejmowały przygotowanie czterech następujących dwuskładnikowych mieszanin w układach elektrolit/katoda i elektrolit/anoda:

next operation. This treatment was carried out until the reaction to chloride ions disappeared. The precursor was then filtered on a Büchner funnel while rinsing with an isopropyl alcohol solution to prevent the formation of hard agglomerates.

The gel obtained in the above manner was dried and then calcined at 800°C for a period of 2 hours in the air, and the 3-YSZ powder obtained from it was ground for 8 hours in a mixing mill with zirconium grinding media.

2.1.2. Impregnation of 3-YSZ powder with aluminium nitrate solution

Part of the 3-YSZ powder was impregnated with an aluminium(V) nitrate alcohol solution with a suitably selected concentration. The resulting mixture, consisting of the 3-YSZ powder and 1.0 mol% Al_2O_3 relative to 3-YSZ, was vigorously stirred for 24 hours using a magnetic stirrer.

After evaporation, the powder was subjected to calcination for 1 hour at 800°C in air. The initial 3-YSZ powder was also similarly treated as a reference sample.

2.1.3. Preparation of two-component mixtures in electrolyte/cathode and electrolyte/anode systems

The electrolyte materials 3-YSZ and 3-YSZ – 1% mol.% Al_2O_3 were selected for the chemical stability tests, and moreover a cathode with the composition $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ abbreviated LSCF48 and nickel(II) oxide due to the fact that it is the main component of the anode.

As a cathode material, a commercial LSCF48 powder from Marion Technology-Toulouse (France) was used. This powder was prepared by calcination of a partially amorphous gel of co-precipitated hydroxides for 10 hours at 1100°C in air. In addition, nickel (II) oxide with a purity of (POCH Gliwice) was used in the studies.

Chemical stability tests included the preparation of the following four binary mixtures in the electrolyte/cathode and electrolyte/anode systems:

- mixture I: 3-YSZ/LSCF48,
- mixture II: 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 /LSCF48,
- mixture III: 3-YSZ/NiO,
- mixture IV: 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 /NiO.

The above sets were prepared in a 1:1 weight ratio. These mixtures were milled in a mill for 0.5 hour in a 1-Propanol environment. After drying the resulting mixtures for 10 hours at room temperature, compacts were formed from them under pressure of 50 MPa using uniaxial pressing.

In the next stage, the compacts were heat treated in air at temperatures of 800°C and 1000°C for 5 h

- a) mieszanina I: 3-YSZ/LSCF48,
- b) mieszanina II: 3-YSZ-1% mol. Al₂O₃/LSCF48,
- c) mieszanina III: 3-YSZ/NiO,
- d) mieszanina IV: 3-YSZ-1% mol. Al₂O₃/NiO.

Powyższe zestawy przygotowywane były w proporcji wagowej 1:1. Mieszanki te mielono w młynku przez 0,5 godz. w środowisku propanolu. Po wysuszeniu uzyskanych mieszanin w temperaturze pokojowej przez 10 godz. formowano z nich wypraski, stosując prasowanie jednoosiowe pod ciśnieniem 50 MPa.

W następnym etapie wypraski poddawano obróbce termicznej w powietrzu w temperaturach 800 °C i 1000 °C przez 5 h i 100 h w każdej temperaturze. Aby wyeliminować zmiany strukturalne wynikające wyłącznie z obróbki cieplnej, w analogiczny sposób przygotowywano spieki wyjściowych składników mieszanin, tj. 3-YSZ, 3-YSZ-1% mol. Al₂O₃, LSCF48 i tlenku nikiel(II) jako próbki odniesienia.

2.2. Metodyka badań

Skład fazowy próbek badano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego (XRD) przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Bruker D8 Advanced, stosując promieniowanie monochromatyczne CuK_α. Pomiary te wykonywano, za pomocą detektora paskowego X'Celerator, w zakresie kątów 2θ od 20° do 80° z krokiem 0,02° i czasem 2 s dla pojedynczego kroku. Do identyfikacji fazowej wykorzystano program komputerowy HighScore Plus, współpracujący z oprogramowaniem dyfraktometru X'Pert oraz bazą danych PCPDFWIN v.2.3, wykorzystującą karty identyfikacyjne ICSD (ang. *inorganic crystal structure database*). Parametry sieciowe wyznaczono metodą Rietwelda, korzystając z programu HighScore Plus. Wielkość krystalitu w proszkach obliczano korzystając z zależności Scherrera [16]:

$$D_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

gdzie D_{XRD} oznacza wielkość krystalitu, λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego (CuK_{α1}; $\lambda = 0,15406$ nm), θ – kąt odbłyску, K – stała Scherrera (0,9), natomiast β – skorygowaną szerokość połówkową (FWHM) refleksu dyfrakcyjnego.

Powierzchnię właściwą proszków określono metodą BET przy użyciu aparatury Nova 1200e firmy Quantachrome Instruments. Na podstawie znajomości powierzchni właściwej obliczono zastępczą średnią wielkość cząstek BET (przy założeniu ich kulistego kształtu) z zależności:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_{rtg} \cdot S} \quad (3)$$

and 100 h at each temperature. To eliminate structural changes resulting exclusively from heat treatment, the sinters of the starting components of the mixtures, i.e. 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃, LSCF48 and nickel(II) oxide as reference samples, were prepared in an analogous way.

2.2. Research methodology

The phase composition of the samples was examined by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advanced X-ray diffractometer, using monochromatic CuK_α radiation. These measurements were carried out using the X'Celerator strip detector, in the range of 2θ angles from 20° to 80° with a step of 0.02° and 2s time for a single step.

The HighScore Plus computer program, co-operating with the X'Pert diffractometer software and the PCPDF-WIN v.2.3 database, using ICSD identification cards was used for phase identification. The lattice parameters were determined using the Rietveld method using the HighScore Plus program. The crystallite size in the powders was calculated using the Scherrer equation [16]:

$$D_{XRD} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (2)$$

where D_{XRD} is the size of crystallite, λ – X-ray wavelength (CuK_{α1}, $\lambda = 0.15406$ nm), θ – angle of reflection, K – Scherrer constant (0.9), and β – adjusted half-width (FWHM) of diffraction reflection.

The specific surface area of the powders was determined by the BET method using the Nova 1200e apparatus from Quantachrome Instruments. Based on the knowledge of the specific surface area, an equivalent mean BET particle size (assuming their spherical shape) was calculated from the dependence:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_{rtg} \cdot S} \quad (3)$$

where S is the specific surface area of the sample, and ρ_{rtg} is its X-ray density, while d_{BET} is the diameter of the spherical grain.

The morphological observations of the powders were carried out by scanning electron microscopy (SEM) using the FEI Nova NanoSEM 200 device.

gdzie S oznacza powierzchnię właściwą próbki, a ρ_{rtg} jej gęstość rentgenowską, natomiast d_{BET} średnicę kulistego ziarna.

Obserwacje morfologiczne proszków przeprowadzono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) za pomocą urządzenia FEI Nova NanoSEM 200.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

3.1. Charakterystyka fizykochemiczna proszków wyjściowych

W oparciu o numeryczną analizę otrzymanych dyfraktogramów rentgenowskich za pomocą metody Rietvelda wykazano, że proszek 3-YSZ składa się z dwóch faz: tetragonalnej oraz jednoskośnej. Jediną fazą w proszku tlenku niklu(II) jest NiO o strukturze regularnej. Z kolei proszek LSCF48 jest jednofazowy, który wykazuje właściwości roztworu stałego $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoFeO}_{3-\delta}$ - $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ o strukturze perowskitu.

W Tabeli 1 zestawiono wyniki względnego udziału masowego poszczególnych faz oraz ich parametry sieciowe. Z danych tych można wnioskować, że dominującą fazą w proszku 3-YSZ jest faza odmiany tetragonalnej. Udział fazy jednoskośnej wynosi około 29%. Wyniki tych badań potwierdzają dane literaturowe [5]. W pozostałych proszkach stanowiących wyjściowe materiały katodowe i anodowe stwierdzono 100% udział w/w faz krystalicznych.

W Tabeli 2 zestawiono wyniki pomiarów powierzchni właściwej BET i wielkości krystalitów D_{XRD} oraz średnie wielkości cząstek d_{BET} dla proszków 3-YSZ, LSCF48 i tlenku niklu(II). Wielkość krystalitów D_{XRD} w badanych prosz-

3. The results of the research and their discussion

3.1. Physicochemical characteristics of starting powders

Based on the numerical analysis of the obtained X-ray diffraction patterns obtained using the Rietveld method, it was shown that 3-YSZ powder consists of two phases: tetragonal and monoclinic. The only phase in nickel(II) oxide powder is NiO with a cubic structure. LSCF48 powder, on the other hand, is a monophasic, which exhibits the properties of a solid solution of $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CoFeO}_{3-\delta}$ - $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$ with a perovskite structure.

Table 1 presents the results of the relative mass content of individual phases and their lattice parameters. From these data it can be concluded that the tetragonal variant phase is the dominant phase in the 3-YSZ powder. The content of monoclinic phase is around 29%. The results of these tests confirm the literature data [5]. In the remaining powders constituting the initial cathode and anode materials, a 100% content of the above crystalline phases was found.

Table 2 summarizes the results of BET specific surface area and D_{XRD} crystallites measurements as well as the average d_{BET} particle sizes for 3-YSZ, LSCF48 and nickel (II) oxide powders. The size of D_{XRD} crystallites in the test powders was calculated from equation (2). In turn, the average size of d_{BET} particles was estimated from equation (3) based on the knowledge of the radiographic density of the dominant phase in the tested powder.

As one can see, the largest surface development, and the smallest grain size was found in the case of 3-YSZ

Tabela 1. Zestawienie względnych udziałów masowych faz oraz parametry sieciowe faz proszków 3-YSZ, LSCF48 i NiO.

Table 1. Relative mass contents and lattice parameters of phases observed in the 3-YSZ, LSCF48 and NiO powders.

Proszek / Powder	3-YSZ		LSCF48	Tlenek niklu(II) / Nickel(II) oxide
Rodzaj fazy / Phase	t-ZrO ₂ *	m-ZrO ₂ *	$\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{FeO}_{3-\delta}$	NiO
Udział / Content [% mas.]	71,2	28,8	100	100
Parametry sieciowe / Lattice parameters [nm, °]	$a = 0,36091(2)$ $c = 0,51720(5)$	$a = 0,51564(2)$ $b = 0,52119(6)$ $c = 0,53179(9)$ $\beta = 99,1501$	$a = 0,54956(9)$ $c = 1,33483(3)$	$a = 0,41785(0)$

*m-ZrO₂ – ditlenek cyrkonu odmiany jednoskośnej i t-ZrO₂ – ditlenek cyrkonu odmiany tetragonalnej.

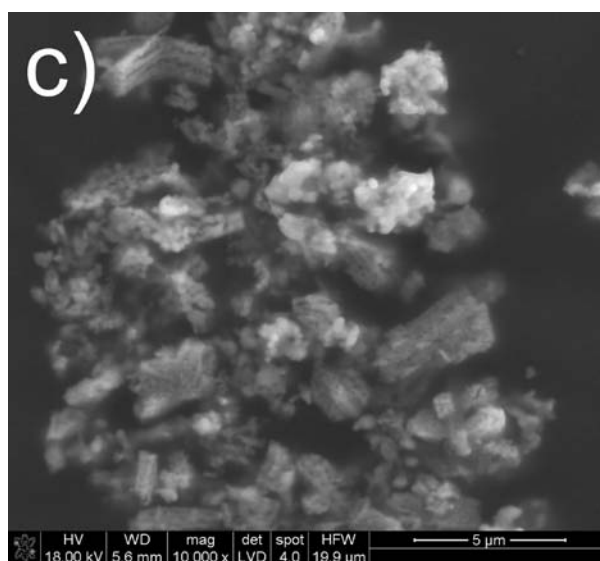
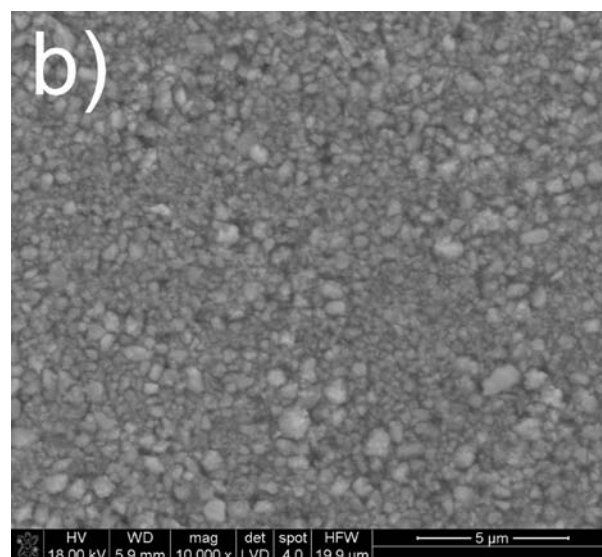
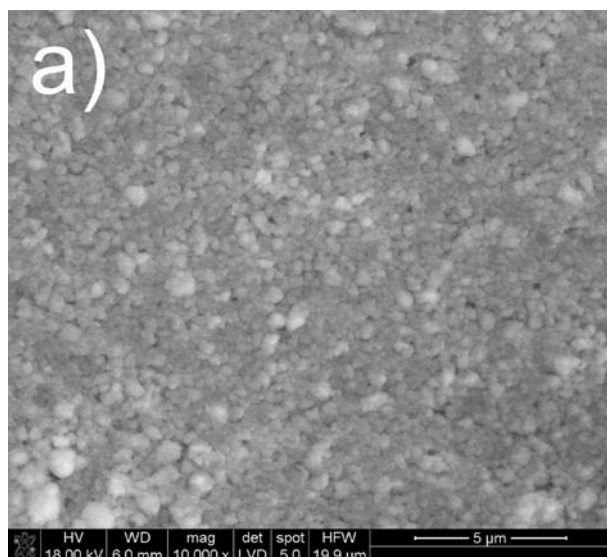
* m-ZrO₂ – monoclinic zirconia polymorph and t-ZrO₂ – tetragonal zirconia polymorph.

Tabela 2. Powierzchnia właściwa BET i wielkość krystalitów D_{XRD} oraz średnie wielkości cząstek d_{BET} proszków 3-YSZ, LSCF48 i NiO.
Table 2. BET specific surface area, crystallite size (D_{XRD}) and average particle size (d_{BET}) of the 3-YSZ, LSCF48 and NiO powders.

Proszek / Powder	3-YSZ		LSCF48	NiO
Rodzaj faz / Phase	t-ZrO ₂	m-ZrO ₂	La _{0,8} Sr _{0,2} FeO ₃	NiO
Wielkość krystalitów / Crystallite size D_{XRD} [nm]	15,3	17,8	0,3	3,1
Powierzchnia właściwa BET / Specific surface area BET [m ² ·g ⁻¹]	23,39 ± 0,04		7,16 ± 0,01	1,75 ± 0,02
Średnia wielkość cząstek / Equivalent particle size d_{BET} [μm]	0,04		0,12	0,51

*m-ZrO₂ – ditlenek cyrkonu odmiany jednoskośnej i t-ZrO₂ – ditlenek cyrkonu odmiany tetragonalnej

* m-ZrO₂ – monoclinic zirconia polymorph and t-ZrO₂ – tetragonal zirconia polymorph.



Rys. 2. Mikrofotografie SEM proszków: a) 3-YSZ, b) LSCF48 i c) NiO.

Fig. 2. SEM microphotographs of the following powders: a) 3-YSZ, b) LSCF48 and c) nickel dioxide.

kach obliczono z równania (2). Z kolei średnią wielkość cząstek d_{BET} oszacowano z równania (3) na podstawie znajomości gęstości rentgenograficznej fazy dominującej w badanym proszku.

Jak widać, największe rozwinięcie powierzchni, a zarazem najmniejszy rozmiar ziaren stwierdzono w przypadku proszku 3-YSZ, zaś proszek tlenku niklu(II) charakteryzował się najmniejszą powierzchnią właściwą i składał się z ziaren o największych krystalitach. Pośrednie wartości omawianych parametrów wykazywał proszek LSCF48.

Na Rys. 2 przedstawiono mikrofotografie SEM proszków 3-YSZ (Rys. 2a), LSCF48 (Rys. 2b) i tlenku niklu(II) (Rys. 2c). Na podstawie obserwacji SEM stwierdzono, że ziarna proszków 3-YSZ oraz LSCF48 mają w przybliżeniu kształt kulisty i rozmiary w zakresie 0,08–0,3 μm ; pierwotne cząstki tych proszków tworzą gęste aglomeraty o niezbyt rozwiniętej powierzchni. Wielkość pojedynczych aglomeratów jest zróżnicowana i dla proszku 3-YSZ wynosi od 0,3 μm do 1,2 μm , natomiast dla proszku LSCF48 w zakresie 0,3–1,3 μm . Zupełnie odmienną morfologią charakteryzuje się proszek NiO składający się z dużych nieregularnych aglomeratów o wymiarach od około 1 μm do około 5 μm , które nie uległy rozbiciu w trakcie mielenia. Ziarna tego proszku posiadają nieregularny kształt i wielkość od około 0,1 μm do około 0,2 μm .

3.2. Charakterystyka fizykochemiczna dwuskładnikowych mieszanin w układach elektrolit/katoda i elektrolit/anoda

Na Rys. 3 zestawiono dyfraktogramy rentgenowskie wyjściowych proszków elektrolitu 3-YSZ i 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 , materiału elektrod LSCF48 i NiO oraz mieszanin I, II, III i IV, przygotowanych z tych materiałów w proporcji wagowej 1:1. Wszystkie te materiały poddano suszeniu w temperaturze pokojowej przez 10 godz. Skład fazowy badanych mieszanin po procesie mielenia i suszenia nie uległ zmianie; ich dyfraktogramy składają się wyłącznie z refleksów pochodzących od wyjściowych składników.

Na Rys. 4–7 zestawiono dyfraktogramy rentgenowskie pojedynczych substancji 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 i LSCF48 oraz mieszanin I i II, które poddawano wygrzewaniu w powietrzu w następujących warunkach: 800 °C przez 5 godz. (Rys. 4), 800 °C przez 100 godz. (Rys. 5), 1000 °C przez 5 godz. (Rys. 6) i 1000 °C przez 100 godz. (Rys. 7).

Analiza fazowa mieszanin w układach: 3-YSZ/LSCF48 (mieszanina I) i 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 /LSCF48 (mieszanina II) po obróbce termicznej w temperaturze 1000 °C przez 5 godz. i 100 godz. wykazała powstawanie nowych faz krystalicznych w postaci SrZrO_3 , CoFe_2O_4 i SrO , na-

powder, while the nickel(II) oxide powder was characterized by the smallest specific surface area and consisted of grains with the largest crystallites. The intermediate values of these parameters were exhibited by LSCF48 powder.

Fig. 2 shows SEM images of 3-YSZ (Fig. 2a), LSCF48 (Fig. 2b), and nickel(II) oxide (Fig. 2c) powders. Based on SEM observations, it was found that the 3-YSZ and LSCF48 powder grains have an approximately spherical shape and sizes in the range of 0.08–0.3 μm ; primary particles of these powders form dense agglomerates with a not very developed surface.

The size of individual agglomerates is varied and for powder 3-YSZ is from 0.3 μm to 1.2 μm , while for powder LSCF48 in the range 0.3–1.3 μm . A completely different morphology is characterized by NiO powder consisting of large irregular agglomerates with dimensions of about 1 μm to about 5 μm , which did not break down during grinding. The grains of this powder have an irregular shape and sizes of about 0.1 μm to about 0.2 μm .

3.2. Physicochemical characteristics of binary mixtures in the electrolyte/cathode and electrolyte/anode systems

Fig. 3 presents X-ray diffraction patterns of 3-YSZ electrolyte and 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 electrolyte powders, LSCF48 and NiO electrode materials and mixtures I, II, III and IV prepared from these materials in a 1: 1 weight ratio. All of these materials were subjected to drying at room temperature for 10 hours. The phase composition of the tested mixtures after the grinding and drying process has not changed; their diffraction patterns consist exclusively of reflections from the starting components.

Figs. 4–7 show X-ray diffraction patterns of individual 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 and LSCF48 substances and mixtures I and II, which were subjected to annealing in air under the following conditions: 800 °C for 5 h. (Fig. 4), 800 °C for 100 h (Fig. 5), 1000 °C for 5 h (Fig. 6), and 1000 °C for 100 h (Fig. 7).

Phase analysis of mixtures in the 3-YSZ/LSCF48 (mixture I) and 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 / LSCF48 (mixture II) systems after heat treatment at 1000 °C for 5 h and 100 h showed the formation of new crystalline phases in the form of SrZrO_3 , CoFe_2O_4 and SrO , whereas the presence of the first two phases was found in these mixtures after heating at 800 °C for 5 h and 100 h.

Table 3 summarizes the results of the relative mass content of products generated as a result of the interaction of electrolyte materials with 3-YSZ and 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 compositions with the LSCF48 cathode at temperatures of 800 °C and 1000 °C for 5 h and 100 h in

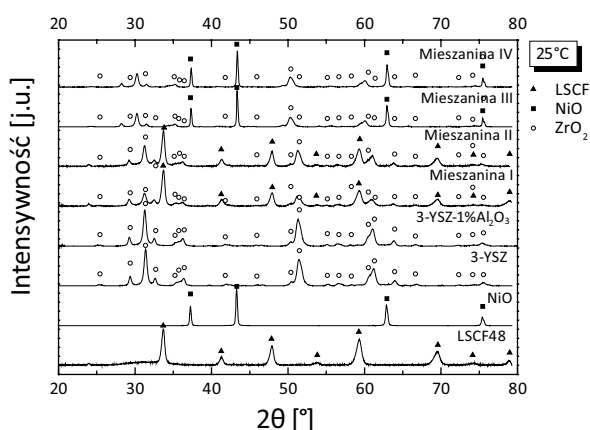
tomiast po wygrzewaniu w temperaturze 800 °C przez 5 godz. i 100 godz. stwierdzono w tych mieszaninach obecność dwóch pierwszych faz.

W Tabeli 3 zestawiono wyniki względnego udziału masowego produktów powstałych w wyniku reakcji oddziaływania materiałów elektrolitowych o składach 3-YSZ i 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ z katodą LSCF48 w temperaturach 800 °C i 1000 °C przez 5 godz. i 100 godz. w powietrzu. Dane te zawierają także udziały masowe pozostałych nie przereagowanych składników wyjściowych, tj. 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ oraz LSCF48.

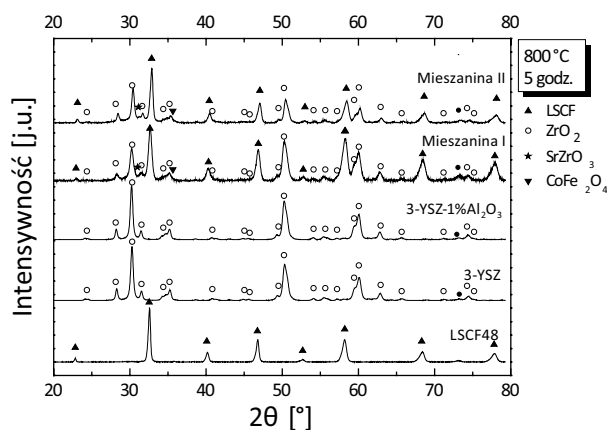
Z danych zawartych w Tabeli 3 można wnioskować, że wraz ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania wszystkich badanych mieszanin obserwuje się syste-

air. The data also include mass contents of the remaining unreacted starting components, i.e. 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ and LSCF48.

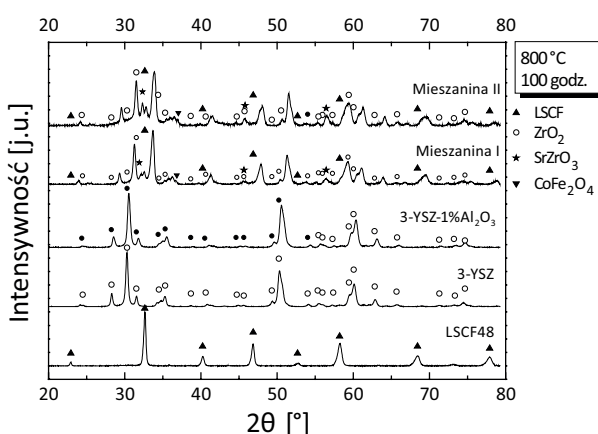
From the data contained in Table 3, it can be concluded that with the increase in temperature and annealing time of all tested mixtures, there is a systematic increase in the mass content of crystalline phases with SrZrO₃, CoFe₂O₄ and SrO compositions with a concurrent decrease in the mass content of the original components, i.e. ZrO₂ and LSCF. In the case of the mixture II heated at a temperature of 1000 °C for 100 h there is a slight decrease in the mass content of CoFe₂O₄ oxide with a simultaneous increase in the mass content of SrO. It is believed that the precipitation of CoFe₂O₄ oxide is



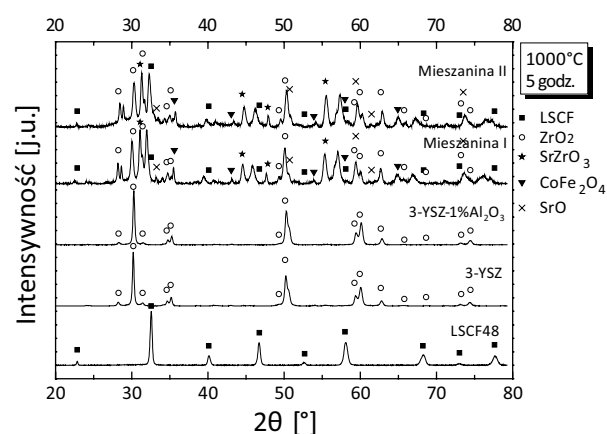
Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie wyjściowych proszków 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃, LSCF48, NiO oraz mieszanin I, II, III i IV, otrzymanych po procesie mielenia i suszenia w temperaturze pokojowej.
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃, LSCF48, NiO starting powders, and mixtures I, II, III and IV after milling and drying at room temperature.



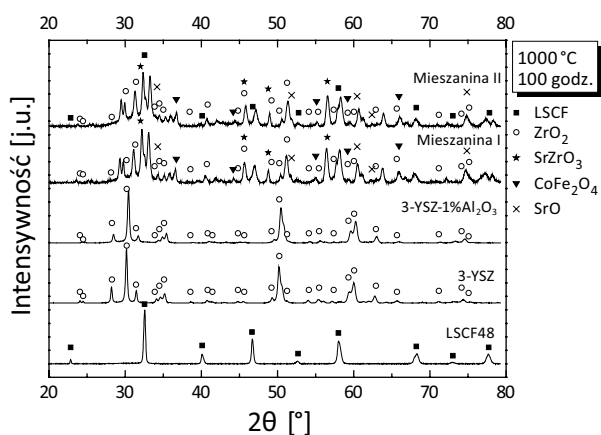
Rys. 4. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ i LSCF48 oraz mieszanin po wygrzewaniu w 800 °C przez 5 godz. w powietrzu.
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ and LSCF48 powders and mixtures I and II after 5 h of annealing in air at 800 °C.



Rys. 5. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ i LSCF48 oraz mieszanin I i II po wygrzewaniu w 800 °C przez 100 godz. w powietrzu.
Fig. 5. X-ray diffraction patterns of 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ and LSCF48 powders and mixtures I and II after 100 h of annealing in air at 800 °C.



Rys. 6. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ i LSCF48 oraz mieszanin I i II po wygrzewaniu w 1000 °C przez 5 godz. w powietrzu.
Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ and LSCF48 powders and mixtures I and II after 5 h of annealing in air at 1000 °C.



Rys. 7. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 i LSCF48 oraz mieszanin I i II po wygrzewaniu w 1000 °C przez 100 godz. w powietrzu.

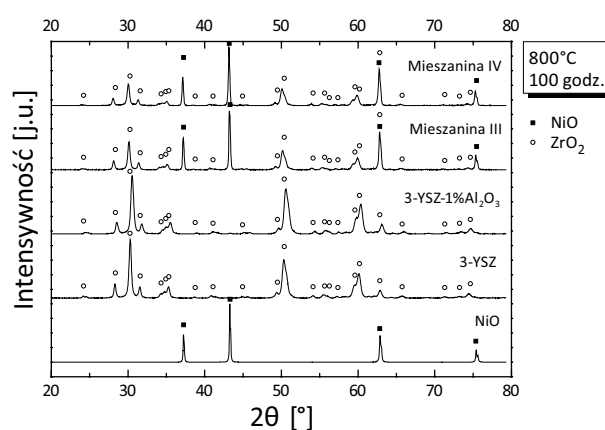
Fig. 7. X-ray diffraction patterns of 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 and LSCF48 powders and mixtures I and II after 100 h of annealing in air at 1000 °C.

matyczny wzrost udziału masowego faz krystalicznych o składach SrZrO_3 , CoFe_2O_4 i SrO przy równoczesnym spadku udziału masowego wyjściowych składników, tj. ZrO_2 i LSCF. W przypadku mieszaniny II wygrzewanej w temperaturze 1000 °C przez 100 godz. obserwuje się niewielki spadek udziału masowego tlenku CoFe_2O_4 przy jednoczesnym wzroście udziału masowego SrO . Przyпуска się, że wytrącenie tlenku CoFe_2O_4 związane jest z wpływem elektrolitu 3-YSZ. Biorąc pod uwagę udziały masowe faz SrZrO_3 i CoFe_2O_4 obecnych w badanych próbkach wydaje się, że układ komponowany na bazie elektrolitu 3-YSZ modyfikowanego glinem i LSCF48 jest bardziej stabilny niż układ 3-YSZ/LSCF48, zwłaszcza w temperaturze 800 °C, tj. w warunkach przewidywanej pracy ogniwa paliwowego typu IT-SOFC.

Z danych tych można wyciągnąć praktyczny wniosek, że złącze elektrolit/katoda nie może być wystawione na działanie temperatury 1000 °C przez okres czasu nie dłuższy niż 5 godz. podczas konstruowania ogniwa paliwowego IT-SOFC.

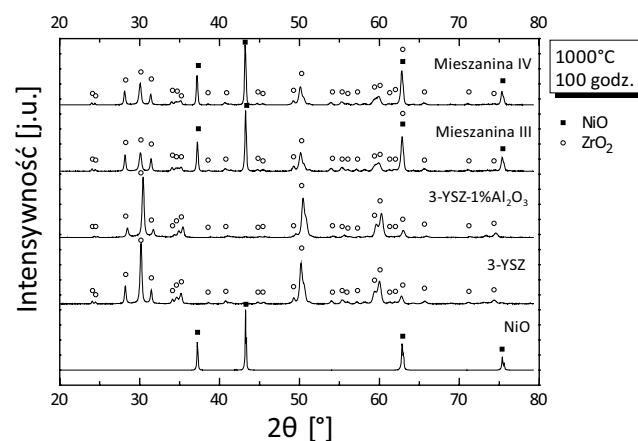
Analiza fazowa mieszanin złożonych z materiałów elektrolitowych 3-YSZ i 3-YSZ-1% mol. Al_2O_3 oraz materiału anodowego NiO (mieszaniny III i IV), poddanych obróbce termicznej w temperaturach 800 °C i 1000 °C przez 5 godz. i 100 godz. wykazała brak obecności nowych faz krystalicznych w badanych próbkach.

Na Rys. 8 zestawiono, dla przykładu, dyfraktogramy rentgenowskie pojedynczych substancji 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 i NiO oraz mieszanin III i IV, które wygrzewano w temperaturze 800 °C przez 100 godz. w powietrzu, natomiast Rys. 9 przedstawia analogiczne dyfraktogramy rentgenowskie w/w materiałów otrzymanych po wygrzewaniu w temperaturze 1000 °C przez



Rys. 8. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 i NiO oraz mieszanin III i IV po wygrzewaniu w 800 °C przez 100 godz. w powietrzu.

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 and NiO powders, and mixtures III and IV after 100 h of annealing in air at 800 °C.



Rys. 9. Dyfraktogramy rentgenowskie proszków 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 i NiO oraz mieszanin III i IV po wygrzewaniu w 1000 °C przez 100 godz. w powietrzu.

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 and NiO powders, and mixtures III and IV after 100 h of annealing in air at 1000 °C.

related to the influence of 3-YSZ electrolyte. Considering the mass content of SrZrO_3 and CoFe_2O_4 phases present in the tested samples, it seems that the system composed on the basis of 3-YSZ electrolyte modified with aluminium and LSCF48 is more stable than the 3-YSZ/LSCF48 system, especially at 800 °C, i.e. conditions of the expected operation of the IT-SOFC fuel cell.

From these data one can draw a practical conclusion that the electrolyte/cathode connector must not be exposed to a temperature of 1000 °C for a period of time not longer than 5 h during the construction of the IT-SOFC fuel cell.

Phase analysis of mixtures composed of 3-YSZ electrolyte and 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 and NiO anodic mate-

100 godz. w powietrzu. Jak widać, dyfraktogramy badanych mieszanin III i IV składają się wyłącznie z refleksów pochodzących od wyjściowych składników. Można zatem wnioskować, że badane elektrolity będą stabilne chemicznie względem NiO w warunkach zarówno pracy jak i montażu ogniwa paliwowego typu IT-SOFC.

W celu sprawdzenia, czy w trakcie obróbki termicznej zachodzi proces wymiany kationów pomiędzy elektrolitem a materiałem anodowym, wyznaczono parametry sieciowe proszków 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ i NiO oraz mieszanin III i IV przed i po obróbce termicznej w temperaturach 800 °C i 1000 °C przez 5 godz. i 100 godz. na podstawie analizy dyfraktogramów metodą Rietvelda. Wyniki tych analiz zostały zestawione w Tabeli 4.

Z uzyskanych danych wynika, że obróbka termiczna mieszanin III i IV w temperaturach 800 °C i 1000 °C prowadzi do niewielkich zmian parametrów sieciowych, zarówno roztworu stałego ditlenku cyrkonu, jak i tlenku niklu(II), które mogą być związane ze zmianami ich składu chemicznego. Zmiany te mogą być wywołane reakcją chemiczną pomiędzy ZrO₂ a NiO, w trakcie której następuje wymiana poszczególnych kationów w obrębie tych faz. W pracy [17] wykazano, że rozpuszczalność NiO w 8YSZ jest na poziomie 1%. Nie można również wykluczyć trudnych do jednoznacznego określenia zmian zachodzących w tych materiałach na skutek działania wysokiej temperatury, albowiem w tych warunkach parametry sieciowe czystych substancji ulegają niewielkim zmianom. W takim przypadku zmiany składu

material (mixtures III and IV), heat treated at temperatures 800 °C and 1000 °C for 5 h and 100 h showed the absence of new crystalline phases in the tested samples.

Fig. 8, for example, shows X-ray diffractograms of single substances 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ and NiO and mixtures III and IV, which were heated at 800 °C for 100 h in air, while Fig. 9 shows similar X-ray diffractograms of the above-mentioned materials obtained after heating at 1000 °C for 100 h in air. As one can see, the X-ray diffraction patterns of the tested mixtures III and IV consist only of reflections from the starting components. It can therefore be concluded that the electrolytes tested will be chemically stable with respect to NiO under both operating and assembly conditions of the IT-SOFC fuel cell.

In order to check whether during the thermal treatment the cation exchange between the electrolyte and the anode material takes place, the lattice parameters of 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ and NiO powders and mixtures III and IV were determined before and after heat treatment for 5 h and 100 h at temperatures of 800 °C and 1000 °C based on the Rietveld analysis of diffractograms. The results of these analyzes are summarized in Table 4.

The obtained data show that thermal treatment of mixtures III and IV at temperatures of 800 °C and 1000 °C leads to slight changes in the lattice parameters of both the zirconium dioxide solid solution and nickel(II) oxide, which may be associated with changes in their chemical composition. These changes can be caused by a chemi-

Tabela 3. Zestawienie względnych udziałów masowych faz powstałych po wygrzewaniu mieszaniny I (3-YSZ/LSCF48) i mieszaniny II (3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃/LSCF48) w powietrzu w 800 °C i 1000 °C przez 5 godz. i 100 godz.

Table 3. Relative mass contents of phases formed after annealing mixture I (3-YSZ/LSCF48) and mixture II (3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃/LSCF48) for 5 h and 100 h in air at 800 °C and 1000 °C.

Rodzaj próbki / Sample	Temperatura wygrzewania / Heat treatment temperature [°C]	Czas wygrzewania / Time of heat treatment [godz.]	Wykryte fazy / Detected phases				
			ZrO ₂	LSCF	SrZrO ₃	CoFe ₂ O ₄	SrO
Mieszanina I / Mixture I	800	5	49,64	45,54	2,82	2,00	-
	800	100	41,72	41,71	11,84	4,73	-
	1000	5	28,53	28,53	29,61	9,56	3,77
	1000	100	23,45	23,44	33,22	9,82	3,85
Mieszanina II / Mixture II	800	5	49,77	49,56	0,47	0,20	-
	800	100	46,86	46,85	3,54	2,75	-
	1000	5	29,81	29,80	29,06	9,19	2,14
	1000	100	26,54	26,53	34,56	8,27	4,10

chemicznego mogą być spowodowane odstępstwem od stechiometrii w podsieci tlenowej roztworu stałego ditlenku cyrkonu, zaś w przypadku tlenku niku(II) odstępstwem od stechiometrii w podsieci kationowej. Tym niemniej bez względu na przyczynę obserwowanych zmian składu chemicznego można stwierdzić, że zachodzą one w niewielkim stopniu i badane w niniejszej pracy materiały elektrolitowe 3-YSZ i 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 wykazują wysoką stabilność chemiczną względem tlenku niku(II), stanowiącego główny składnik materiału anodowego ogniwa paliwowego typu IT-SOFC.

cal reaction between ZrO_2 and NiO, during which the individual cations exchange occurs within these phases. In work [17], it was shown that the solubility of NiO in 8YSZ is at the level of 1%. It is also impossible to exclude difficult to unequivocally determine changes in these materials due to high temperature, because lattice parameters of pure substances undergo small changes in these conditions. In such a case, changes in the chemical composition may be caused by deviation from the stoichiometry in the oxygen sub-lattice of the zirconium oxide solid solution, and in the cationic sub-lattice of nickel(II) oxide. Nevertheless, regardless

Tabela 4. Parametry sieciowe proszków 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 i NiO oraz mieszanin III i IV przed i po obróbce termicznej w 800 °C i 1000 °C przez 5 godz. i 100 godz.

Table 4. Lattice parameters of the 3-YSZ, 3-YSZ – 1% mol. Al_2O_3 and NiO powders and mixtures III and IV before and after 5 h and 100 h of annealing at 800 °C and 1000 °C.

Temperatura wygrzewania / Temperature of heat treatment [°C]	Czas wygrzewania / Time of heat treatment [godz.]	Rodzaj próbki / Sample	Parametry sieciowe / Lattice parameters					
			3-YSZ		NiO	3-YSZ-1% mol. Al_2O_3		NiO
			a [nm]	c [nm]	a [nm]	a [nm]	c [nm]	a [nm]
25	10	Pojedyncze substancje / Single substances	0,36250(8)	0,51082(1)	0,41764(4)	0,36099(0)	0,50961(9)	0,41764(4)
		Mieszanina / Mixture	0,36290(5)	0,51115(9)	0,41775(6)	0,36298(3)	0,50976(9)	0,41772(6)
800	5	Pojedyncze substancje / Single substances	0,36192(8)	0,51038(6)	0,41760(3)	0,36207(1)	0,51110(7)	0,41760(3)
		Mieszanina / Mixture	0,36294(6)	0,51033(4)	0,41772(7)	0,36307(7)	0,51128(7)	0,41775(2)
800	100	Pojedyncze substancje / Single substances	0,36224(6)	0,51117(9)	0,41766(2)	0,36228(0)	0,51115(0)	0,41766(2)
		Mieszanina / Mixture	0,36291(9)	0,51082(1)	0,41761(5)	0,36204(9)	0,51096(8)	0,41770(6)
1000	5	Pojedyncze substancje / Single substances	0,36102(9)	0,51690(6)	0,41802(8)	0,36102(0)	0,51711(4)	0,41802(8)
		Mieszanina / Mixture	0,36281(4)	0,51525(0)	0,41775(2)	0,36293(4)	0,51040(2)	0,41769(6)
1000	100	Pojedyncze substancje / Single substances	0,36063(3)	0,51635(9)	0,41762(3)	0,36051(7)	0,51691(7)	0,41762(3)
		Mieszanina / Mixture	0,36253(6)	0,51501(4)	0,41766(9)	0,36267(6)	0,51081(6)	0,41788(5)

4. Podsumowanie i wnioski

W celu określenia stabilności chemicznej kompozytowych elektrolitów dyspersyjnych, wytworzonych na bazie tetragonalnej odmiany ditlenku cyrkonu 3-YSZ i kompozycji 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃, w stosunku do typowego materiału elektrodowego o składzie La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ (LSCF48), a także w stosunku do NiO stanowiącego główny składnik materiału anodowego, przeprowadzono badania reaktywności chemicznej w temperaturach zarówno eksploatacji (800 °C), jak i wytwarzania ogniw paliwowych typu IT-SOFC (1000 °C). Do badań tych wytypowano cztery dwuskładnikowe mieszaniny w układach elektrolit/katoda oraz elektrolit/anoda:

- a) mieszanina I: 3-YSZ/LSCF48,
- b) mieszanina II: 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃/LSCF48,
- c) mieszanina III: 3-YSZ/NiO,
- d) mieszanina IV: 3-YSZ-1% mol. Al₂O₃/NiO.

Obróbkę termiczną w/w mieszanin oraz wyjściowych składników mieszanin przeprowadzono w temperaturach 800 °C i 1000 °C przez 5 godz. i 100 godz. w powietrzu.

Wykazano, że materiały elektrolitowe o składach: 3-YSZ i 3-YSZ-1% mol. Al₂O₃ są stabilne chemicznie w stosunku do materiału anodowego NiO w obu stosowanych temperaturach wygrzewania.

Stwierdzono, że elektrolity 3-YSZ i 3-YSZ-1% mol. Al₂O₃ wykazują ograniczoną stabilność chemiczną w stosunku do materiału katody LSCF48 w temperaturze 800 °C. W tych warunkach tworzą się dwie nowe fazy o składach: SrZrO₃ i CoFe₂O₄, których udział masowy jest niewielki.

Wykazano, że w/w elektrolity w trakcie ich wygrzewania w temperaturze 1000 °C z w/w materiałem katodowym tworzą szereg nowych faz krystalicznych (SrZrO₃, CoFe₂O₄ i SrO) o znacznym ich udziale masowym, które mogą wpływać na pogorszenie właściwości elektrochemicznych złącza elektrolit/katoda.

Dodatek tlenku glinu (1% mol.) do 3-YSZ nieznacznie poprawia stabilność chemiczną kompozytowego elektrolitu o osnowie z częściowo stabilizowanego ZrO₂ względem materiału katodowego LSCF48.

of the reason for the observed changes in the chemical composition, it can be concluded that they occur to a small extent, and the 3-YSZ and 3-YSZ-1% mol. Al₂O₃ electrolyte materials tested in this work exhibit high chemical stability with respect to nickel(II) oxide, which is the main component of the anodic material of the IT-SOFC type fuel cell.

4. Summary and conclusions

To determine the chemical stability of the composite dispersion electrolytes, that were prepared on the basis of the 3-YSZ tetragonal zirconia variant and the composition of 3-YSZ – 1 mol% Al₂O₃, with respect to a typical electrode material of composition La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ (LSCF48), and also with respect to NiO being the main component of the anodic material, chemical reactivity tests were carried out at both exploitation temperatures (800 °C) and generation of IT-SOFC fuel cells (1000 °C). Four bi-component mixtures in electrolyte/cathode and electrolyte/anode systems were selected for these tests:

- a) mixture I: 3-YSZ/LSCF48,
- b) mixture II: 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃/LSCF48,
- c) mixture III: 3-YSZ/NiO,
- d) mixture IV: 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃/NiO.

The thermal treatment of the above mentioned mixtures and the starting components of the mixtures was carried out at temperatures of 800 °C and 1000 °C for 5 h and 100 h in air.

It was shown that electrolyte materials with 3-YSZ and 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ compositions are chemically stable in relation to the NiO anodic material at both applied soaking temperatures.

It was found that 3-YSZ and 3-YSZ – 1% mol. Al₂O₃ electrolytes show limited chemical stability relative to the LSCF48 cathode material at a temperature of 800 °C. Under these conditions, two new phases are formed: SrZrO₃ and CoFe₂O₄, whose mass content is small.

It has been shown that the above electrolytes during their heating at 1000 °C with the cathodic material form a series of new crystalline phases (SrZrO₃, CoFe₂O₄ and SrO) with a significant mass content, which may affect the electrochemical properties of the electrolyte/cathode junction.

The addition of aluminium oxide (1 mol%) to 3-YSZ slightly improves the chemical stability of the composite electrolyte with a matrix of partially stabilized ZrO₂ relative to the LSCF48 cathode material.

Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Katedry Fizykochemii i Modelowania Procesów WIMiC-AGH (nr tematu 11.11.160. 768) oraz Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki Politechniki Gdańskiej.

Acknowledgement

The work was carried out as part of the statutory activity of the Department of Physical Chemistry and Modelling at WIMiC-AGH (issue no. 11.11.160, 768) and The Faculty of Electronics, Telecommunications and Informatics at The Gdańsk University of Technology.

Bibliografia/References

- [1] Brylewski, T.: Metaliczne interkonektory w układzie metal/ceramika do zastosowania w ogniwach paliwowych SOFC, *Ceramika/Ceramics*, 107, Wyd. Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Kraków 2008.
- [2] Piel, P., Czerwiński, A.: Przegląd technologii ogniw paliwowych. Typy ogniw paliwowych, *Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych*, 3, (2008), 21–30.
- [3] Molenda, J.: Wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe typu SOFC, *Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych*, 2, (2007), 49–57.
- [4] Obal, K., Pędzich, Z., Brylewski, T., Rękas, M.: Modyfikacja yttria-doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, (2012), 6831–6845.
- [5] Obal, K., Brylewski, T., Pędzich, Z., Rękas, M.: Modyfikacja tetragonalnej odmiany cyrkonii stabilizowanej tlenkiem itru z przeznaczeniem na elektrolity do ogniw paliwowych typu IT-SOFC, *Mater. Ceram. /Ceram. Mater.*, 65, (2013), 352–360.
- [6] Badwal, S. P. S., Drennan, J.: Grain boundary resistivity in Y-TZP materials as function of thermal history, *J. Mater. Sci.*, 24, (1989), 88–96.
- [7] Badwal, S. P. S., Swain, M. V.: Electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains, *J. Mater. Sci. Lett.*, 4, (1985), 487–489.
- [8] Bonanos, N., Slotwinski, R. K., Steele, B. C. H., Butler, E. P.: High ionic conductivity in polycrystalline tetragonal Y_2O_3 - ZrO_2 , *J. Mater. Sci. Lett.*, 3, (1984), 245–248.
- [9] Obal, K., Brylewski, T., Adamczyk, A., Kruk, A., Pędzich, Z., Rękas, M.: Reaktywność chemiczna kompozytowego elektrolitu stałego 3Y-TZP/ Al_2O_3 z materiałem katodowym LSCF48 w kontekście możliwości ich wykorzystania do ogniw paliwowych IT-SOFC, *Mater. Ceram. /Ceram. Mater.*, 66, (2014), 212–217.
- [10] Stochniol, G., Syskakis, E., Naoumidis, A.: Chemical compatibility between strontium-doped lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, (1995), 929–932.
- [11] Wiik, K., Schmidt, C. R., Faaland, S., Schamsili, S., Einarsud, M., Grande, T.: Reactions between strontium-substituted lanthanum manganite and yttria-stabilized zirconia: I, Powder samples, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, (1999), 721–728.
- [12] Kendall, K.: *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century. Fundamentals, Design and Applications, Introduction to SOFCs*, Elsevier, 2016.
- [13] Mitsuyasu, H., Eguchi, K., Arai, H.: Microscopic analysis of lanthanum strontium manganite yttria-stabilized zirconia interface, *Solid State Ionics*, 100, (1997), 11–15.
- [14] Poulsen, F. W., van der Puil, N.: Phase relations and conductivity of Sr – and La-zirconates, *Solid State Ionics*, 53–56, (1992), 777–783.
- [15] Drozd-Ciesla, E., Wyrwa, J., Pyda, W., Rekas, M.: A new method of preparing Ni/YSZ cermet material, *J. Mater. Sci.*, 47, (2012), 2807–2817.
- [16] Azaroff, L. V.: *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York, 1995.
- [17] Linderoth, S., Bonanos, N., Jensen, K. V., Bilde-Sørensen, J. B.: Effect of NiO-to-Ni transformation on conductivity and structure of yttria-stabilized ZrO_2 , *J. Am. Ceram. Soc.*, 84, (2001), 2652–2656.

Otrzymano 8 listopada 2017, zaakceptowano 19 grudnia 2017.
Received 8 November 2017, accepted 19 December 2017.