www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 62, 2, (2010), 207-217

Formowanie submikronowych i nanometrycznych proszków cyrkoniowych dla zastosowań w ogniwach paliwowych

Katarzyna Berent[1], Ryszard Kluczowski[2], Mariusz Krauz[2], Kazimierz Krząstek[2], Zbigniew Pędzich[1], Mieczysław Rękas[1]

[1] Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
[2] Instytut Energetyki, Oddział Ceramiki CEREL, ul. Techniczna 1, 36-040 Boguchwała
e-mail: nmberent@imim-pan.krakow.pl

Streszczenie

Mikro- i nanoproszki 8% mol. Y_2O_3-ZrO_2 (8YSZ) wytworzono za pomocą metody współstrącania i krystalizacji w warunkach kalcynacji lub obróbki hydrotermalnej. Proszki wykorzystano do formowania cienkich folii metodą odlewania z gęstwy (*doctor blade method*). Oznaczono gęstość pozorną, nasiąkliwość i porowatość otwartą folii elektrolitowych. Dyskusji poddano wpływ warunków spiekania na mikrostrukturę otrzymanych folii.

Słowa kluczowe: nanoproszek, ZrO_2, odlewania folii, spiekanie, mikrostruktura

FORMATION OF SUBMICRON AND NANOMETRIC ZIRCONIA POWDERS FOR FUEL CELLS

8 mol.% Y_2O_3-ZrO_2 (8YSZ) submicro- and nano-powders were prepared by a coprecipitation method and then were either thermally heated or hydrothermally treated. The powders were used to formation of thin foils by means of the doctor blade method. Apparent density, absorbability and open porosity of the electrolyte foils were determined. The effect of sintering conditions on the foil microstructure has been discussed.

Keywords: Nanopowder, ZrO_2, Tape casting, Sintering, Microstructure

1. Wstęp

Ogniwa paliwowe są aktualnie najbardziej efektywnymi urządzeniami wytwarzającymi energię elektryczną z paliw kopalnianych, głównie gazu ziemnego. W perspektywie stanowić mogą poważną konkurencję dla powszechnie stosowanych do napędu pojazdów silników spalinowych. Jednakże, aby były szerzej stosowane powinny one spełniać następujące wymogi:

– wysoka wydajność konwersji energii (powyżej 40%),
– długotrwała eksploatacja (powyżej 40 000 godzin ≈ 4,5 lat),
– niskie koszty wytwarzania i eksploatacji.

Aby osiągnąć te cele prowadzone są intensywne prace obejmujące modyfikacje dotychczasowo znanych typów ogniw. Największe nadzieje związane są z najbardziej efektywnym typem ogniw tj. stało-tlenkowym ogniwem paliwowym (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*) o efektywności od 50-60%.

SOFC cieszą się największym zainteresowaniem z powodu ich wysokiej wydajności oraz niskich ograniczeń odnośnie rodzaju i czystości paliwa. Można w nich stosować gaz ziemny, wodór lub biogaz jako paliwo. Ponadto ogniwa te dają możliwość łatwego odzyskiwania ciepła. Poziom gazowych zanieczyszczeń, w tym głównie tlenków azotu i tlenków siarki, wytwarzanych podczas ich pracy jest znacznie niższy w porównaniu z poziomem emisji tych gazów w tradycyjnych instalacjach wytwarzających energię elektryczną, dodatkowo cicha praca ogniw paliwowych powoduje, że są one przyjazne środowisku. SOFC charakteryzują się modułową budową, co umożliwia wykonanie ich w różnych wielkościach. Pozwala to na instalowanie ich w dowolnym miejscu, co prowadzi do uniknięcia kosztów budowy linii przesyłowych energii elektrycznej oraz związanych z przesyłem strat energii. Perspektywy rozwoju technologii ogniw paliwowych na najbliższe lata są bardzo optymistyczne. Według danych US DOE komercjalizację tlenkowych ogniw paliwowych do zastosowań stacjonarnych planuje się już na rok 2010, natomiast w dziedzinie środków transportu najpóźniej - na 2020 rok [1].

Najpoważniejszym wyzwaniem w szerszej komercjalizacji SOFC jest obniżenie temperatury ich pracy, przy równoczesnym utrzymaniu wysokiej wydajności. Pozwoli to na znaczna redukcję kosztów materiałowych podczas produkcji tych ogniw, również poprzez możliwość zastąpienia drogich w wytwarzaniu i kłopotliwych w obsłudze interkonektorów ceramicznych ich substytutami metalicznymi.

Głównym problemem w osiągnięciu tego celu jest dobór odpowiedniego elektrolitu stałego, charakteryzującego się maksymalnie wysokim przewodnictwem jonowym oraz minimalnym przewodnictwem elektronowym w pełnym zakresie ciśnień parcjalnych tlenu. Pierwszym historycznie, i jak dotychczas, najbardziej popularnym elektrolitem jest ZrO_2 stabilizowany takimi tlenkami jak MgO, CaO, a najczęściej Y_2O_3. Spośród tlenków stabilizujących najwyższą wartość przewodnictwa elektrycznego elektrolitu zapewnia Sc_2O_3 [2]. Jednakże biorąc pod uwagę wysoką cenę Sc_2O_3, jak i krótki czas życia takiego elektrolitu spowodowany degradacją, materiał ten ma ograniczone zastosowanie. W utleniającej atmosferze wyższe wartości przewodnictwa elektrycznego od materiałów na bazie ZrO_2 wykazują materiały na bazie CeO_2. Dodatkową zaletą tych materiałów jest brak przejść fazowych w zakresie temperatur ważnych z punktu widzenia SOFC. Najwyższe wartości przewodnictwa obserwowano dla $Ce_{1-x}Ln_xO_2$, gdzie Ln = Gd lub Sm [3]. Ich poważną wadą jest podatność na redukcję, która prowadzi do znacznego wzrostu składowej elektronowej przewodnictwa. Obiektem poszukiwań potencjalnych tlenowych elektrolitów stałych, przydatnych zwłaszcza do średnio-temperaturowych ogniw paliwowych IT-SOFC (*IntermediateTemperature SOFC),* są również inne materiały, jak perowskity na bazie $LaGaO_3$ [4], pochodne $Bi_4V_2O_{11}$ (BIMEVOX), $La_2Mo_2O_9$ (LAMOX) - o strukturze pyrochloru, $(Gd,Ca)_2Ti_2O_7$, apatyty $Ln_{10-x}Si_6O_{26}$ [5] i wiele innych. Jednakże ich przydatność jest ograniczona z powodu zbyt wysokiego mieszanego przewodnictwa lub niedopasowania współczynników rozszerzalności termicznej z pozostałymi elementami ogniwa. Podsumowując, obiecującymi elektrolitami stałymi do konstrukcji wysoko- i średniotemperaturowych ogniw stałych są aktualnie materiały na bazie ZrO_2, CeO_2, $LaGaO_3$ [4] oraz $Ln_{10-x}Si_6O_{26}$ [5]. W najnowszych rozwiązaniach konstrukcyjnych ceramicznych ogniw paliwowych typu SOFC stosuje się głównie elektrolit stały ZrO_2-Y_2O_3 w postaci płytek o grubości ok. 100 μm w wersji ESC tj. w ogniwie, w którym elektrolit pełni funkcję mechanicznie odpornego elementu (szkieletu ogniwa) lub też w postaci warstwy o grubości ok. 10 μm, naniesionej metodą sitodruku bezpośrednio na elektrodę anodową; w wersji ASC materiał anodowy stanowi „szkielet" ogniwa. Pożądana wysoka przewodność jonowa, wysoka gazoszczelność oraz wytrzymałość mechaniczna elementu elektrolitowego ogniwa ESC pozostaje w ścisłym związku nie tylko z składem chemicznym elektrolitu, lecz również z jego mikrostrukturą. Z kolei mikrostruktura tworzywa jest wypadkową poszczególnych etapów preparatyki, w tym rodzaju użytych surowców, metody formowania oraz obróbki cieplnej [6]. Celem niniejszej pracy było opracowanie metodyki otrzymywania cienkich folii z proszków roztworów stałych Y_2O_3-ZrO_2 o dużym rozwinięciu powierzchni, klasyfikowanych jako proszki nanometryczne i submikronowe.

2. Preparatyka proszków

W badaniach wykorzystano drobnoziarniste proszki roztworu stałego ZrO_2 stabilizowanego 8% mol. Y_2O_3 (8YSZ), otrzymane za pomocą dwóch metod. Wspólnym etapem produkcji proszków było otrzymanie żelu w wyniku współstrącenia osadu składającego się z uwodnionego tlenku cyrkonu i wodorotlenku itru. Zróżnicowanie preparatyki nastąpiło na etapie krystalizacji roztworu stałego z w/w żelu. W pierwszym wariancie krystalizacja następowała poprzez obróbkę hydrotermalną żelu, zaś w drugim przypadku poprzez jego prażenie. W efekcie otrzymano proszki różniące się wielkością i pokrojem krystalitów, co w decydujący sposób wpływało na możliwość formowania ich wybraną techniką. Wykorzystany sposób postępowania znany jest z literatury [7, 8].

Proces krystalizacji hydrotermalnej przeprowadzono w temperaturze 250ºC przez 4 godziny. Temperaturze procesu odpowiada autogeniczne ciśnienie pary wodnej wynoszące ~4 MPa. Po zakończonym procesie autoklaw wyjęto z nagrzewnicy i studzono w strumieniu zimnej wody, otworzono go dopiero po całkowitym ostygnięciu urządzenia. Z pojemnika krystalizacyjnego zawiesinę przeniesiono do szczelnego, zamkniętego naczynia. Po obróbce hydrotermalnej zawiesina miała wilgotność wynoszącą 72%.

Współstrącony żel przeznaczony do prażenia przemywano etanolem, wykorzystując do tego celu lejek Bühnera (proszek PA1). Zastosowano czterokrotne przemycie etanolem 95%, a następnie trzykrotne alkoholem etylowym 98%. Zabieg ten miał na celu obniżenie wytrzymałości mechanicznej aglomeratów powstających na skutek kapilarnego działania wody absorpcyjnej. Po ostatnim przemyciu etanolem żel umieszczano w kuwetach korundowych i suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 78ºC. Wysuszony materiał umieszczano w bezwodnym środowisku w eksykatorze w celu zabezpieczenia przed wilgocią z powietrza.

W przypadku proszków serii PC współstrącony żel umieszczono w kuwetach porcelanowych i wysuszono do stałej masy w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 105ºC.

Przed prażeniem wysuszone żele wstępnie rozdrabniano w moździerzu wykonanym z α-Al_2O_3, a następnie poddawano procesowi mielenia w młynku kulowo-wibracyjnym, w którym jako mielniki użyto kulki cyrkonowe o średnicy 5 mm. Proces mielenia przeprowadzono na sucho, czas mielenia wynosił 15 min. Rozdrobnione proszki przesiano przez sito w celu oddzielenia mielników od proszku i poddano procesowi prażenia.

Proszki żelu prażono w tyglach wykonanych z α-Al_2O_3 w atmosferze powietrza w temperaturach z przedziału 700-1100ºC. Wyprażone proszki mielono w kulowym młynie mieszadłowym (typu attritor), wykorzystując do tego celu, jako mielniki kulki ZrO_2 o średnicy 2 mm. Mielenie przeprowadzono w środowisku acetonu. Czas trwania mielenia wynosił 2 h, po czym proszek suszono w tyglach korundowych w temperaturze 105ºC.

Proszki oznaczone w pracy jako PA1 i PA2 otrzymano w warunkach laboratoryjnych Katedry Ceramiki Specjalnej, na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, zaś pozostałe proszki PC1, PC2, PC3 i PC4 wytworzono wykorzystując tę samą technologię w Instytucie Energetyki CEREL w Boguchwale.

Powierzchnię właściwą proszku wyznaczono metodą BET z izotermy adsorpcji azotu. Pomiaru dokonano przy użyciu urządzenia Nova 1200e firmy Quantachrome Instruments. Na podstawie pomiaru powierzchni właściwej proszku obliczono rozmiar cząstek proszku, wykorzystując zależność: $d_{BET} = \frac{6000}{q \cdot S_w}$ [nm], gdzie: q – gęstość rzeczywista materiału [g/cm^3], S_w – powierzchnia właściwa proszku [m^2/g] [9].

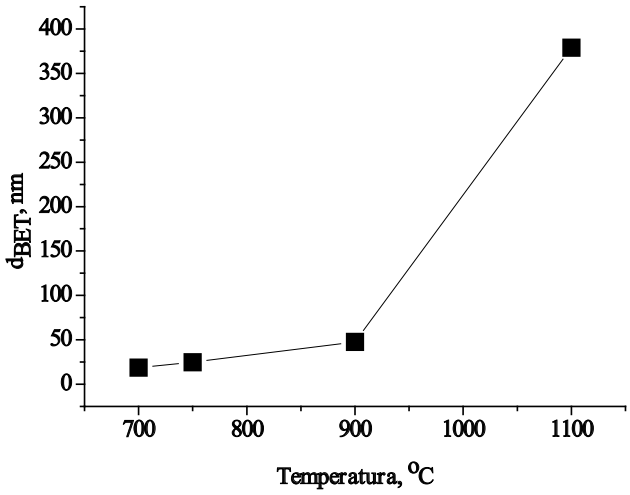
Warunki prażenia, zastosowaną symbolikę proszków oraz wyniki oznaczeń powierzchni właściwej i wielkości zia-

Tabela 1. Proszki wykorzystane do produkcji cienkich folii elektrolitowych.
Table 1. Powders used for fabrication of electrolyte thin foils.

Oznaczenie	Warunki otrzymywania	Powierzchnia właściwa [m^2/g]	Wielkość ziaren d_{BET} [nm]
PA1	8YSZ, prażenie w 750ºC, mielenie w attritorze	41,9	24,7
PA2	8YSZ, obróbka hydrotermalna, szybkość nagrzewania 150ºC/h, studzenie wraz z piecem	147,4	7,02
PC1	8YSZ, prażenie w 700ºC przez 1,5 h, szybkość nagrzewania 150ºC/h, studzenie wraz z piecem	55,3	18,7
PC2	8YSZ, prażenie w 900ºC przez 1,5 h, szybkość nagrzewania 150ºC/h, studzenie wraz z piecem	21,7	47,7
PC3	8YSZ, prażenie w 1100ºC przez 1,5 h, szybkość nagrzewania 150ºC/h, studzenie wraz z piecem	2,73	378,9
PC4	8YSZ, prażenie w 1100ºC przez 1,5 h, szybkość nagrzewania 150ºC/h, studzenie wraz z piecem, mielenie w attritorze	3,98	259,9

ren (d_{BET}) zestawiono w Tabeli 1.

Rys. 1 ilustruje zależność rozmiaru ziaren (d_{BET}) od temperatury prażenia (T). Jak widać, gwałtowny rozrost ziaren obserwuje się powyżej 900ºC.



Rys. 1. Zależność wielkości ziaren proszków od temperatury prażenia.
Fig. 1. Grain size of the powders vs. heating temperature.

3. Wytwarzanie cienkich folii elektrolitu metodą *tape casting*

W Tabeli 2 wyszczególniono materiały użyte do otrzymania cienkich folii z proszków 8YSZ. Ogólny przebieg technologii wytwarzania cienkich folii jest zilustrowany schematycznie na Rys. 2.

Dobrze przygotowana gęstwa powinna charakteryzować się jak największym udziałem fazy stałej. Przygotowanie gęstwy obejmuje trzy etapy:
– mielenie proszków,
– mieszanie składników,
– odpowietrzanie gęstwy.

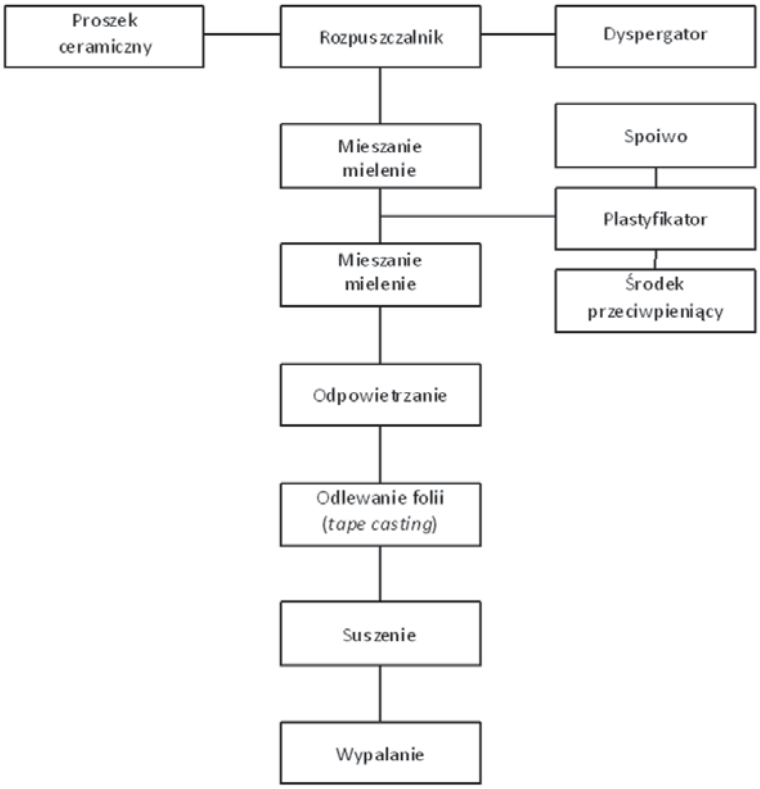
Folie ceramiczne otrzymywano w układzie bezwodnym i wodnym.

3.1. Układ bezwodny

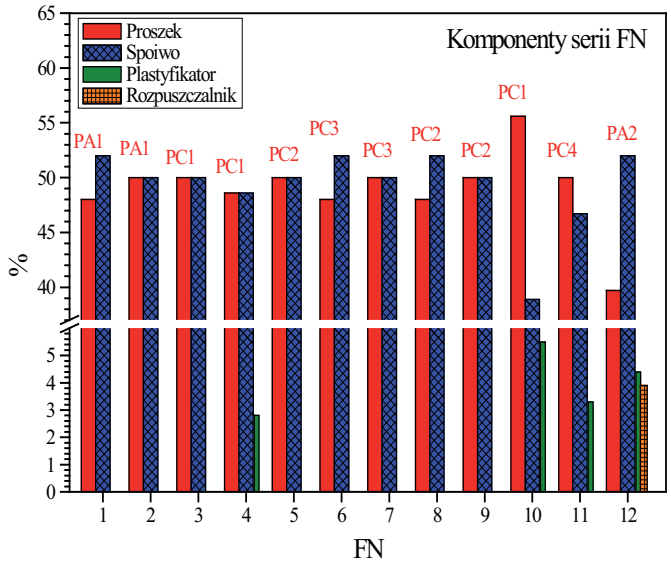
W przypadku układów bezwodnych przygotowanie gęstwy polegało na odważeniu składników gęstwy takich jak proszek ceramiczny (8YSZ), spoiwo organiczne (PVB) i, w niektórych przypadkach, dodatkowo wprowadzany był glikol polietylenowy jako plastyfikator. Składniki odważano

Tabela 2. Materiały wykorzystane do otrzymania cienkich folii elektrolitowych z proszków 8YSZ.
Table 2. Materials used to fabrication of thin electrolyte foils from 8YSZ.

Rodzaj materiału	T_g [ºC]	Lepkość wg Brookfielda, T = 25ºC [mPa·s]	pH, T = 25ºC	Producent
Spoiwo organiczne B703208 (na bazie PVB)	-	-	-	Ferro Corp (USA)
Rozpuszczalnik Woda dejonizowana	-	1	5,8	IEn oddz. Ceramiki (Boguchwała, Polska)
Środek dyspergujący Duramax D-3005 (kopolimer akrylowy)	-	29	6,5	Rohm and Hass (USA)
Spoiwo NeoCryl XK-90 (modyfikowany kopolimer akrylowy)	-	75	8,7	DSM NeoResins (Holandia)
Plastyfikator Duramax B-1000 (komopolimer akrylowy)	-26	110	9,5	Rohm and Haas (USA)
Środek przeciwpieniący Dispelair CF-107 (związek krzemoorganiczny)	-	300	-	Blackburn Chemicals LTD (Anglia)



Rys. 2. Schemat technologiczny otrzymywania cienkich folii metodą tape casting.
Fig. 2. Flow sheet of foil preparation by means of tape casting.



Rys. 3. Skład gęstw FN1-FN12.
Fig. 3. Composition of the FN1-FN12 slurries.

bezpośrednio do porcelanowego młynka kulowego o pojemności 1,5 dm^3, zawierającego mielniki cyrkoniowe. Następnie młynek zamykano i umieszczano na rolkach o prędkości 100 obr/min w celu wymieszania składników. Czas mieszania dla każdej z gęstw wynosił 24 godziny. W celu sprawdzenia czy gęstwa ma odpowiednią lepkość, zatrzymywano proces mieszania, otwierano młynek i obserwowano czy gęstwa ma odpowiednią konsystencję. Gdy zaobserwowano zbyt dużą lepkość gęstwy dodawano w odpowiedniej ilości spoiwa organicznego lub plastyfikatora. Po upływie 24 godzin w celu odpowietrzenia gęstwy młynek umieszczano na rolkach o prędkości 2 obr/min na 24 godziny. Po upływie tego czasu gęstwę odpowietrzano stosując obniżone ciśnienie przez 10 min. Po skończeniu odpowietrzania gęstwa była gotowa do odlewania. Ponadto gęstwy FN5 - FN10 suszono w temperaturze otoczenia przez 3 godziny, a gęstwę FN11 przez 24 godziny w celu usunięcia składników lotnych. Skład chemiczny gęstw podano na Rys. 3. Natomiast w Tabeli 3 zestawiono właściwości folii oznaczanych jako FN1 - FN12 tworzących serię FN.

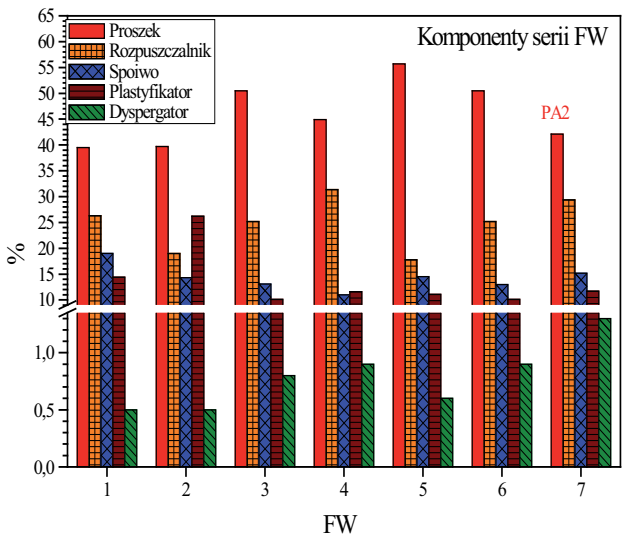
3.2. Układ wodny

W przypadku układów wodnych przygotowanie gęstwy przeprowadzono dwuetapowo. Folie przygotowane w ten sposób oznaczono jako serię FW (FW1–FW7). W pierwszym etapie odważono proszek ceramiczny 8YSZ (PA1 dla gęstw FW1-FW6 oraz PA2 dla gęstwy FW7), rozpuszczalnik (woda dejonizowana) oraz środek dyspergujący (Duramax D-3005). Składniki odważano bezpośrednio do porcelanowego młynka kulowego o pojemności 1,5 dm^3, zawierającego mielniki cyrkoniowe. Następnie młynek umieszczano na rolkach o prędkości 100 obr/min w celu wymieszania składników. Sprawdzano lepkość gęstwy, poprzez wstrzymanie procesu mieszania i obserwacje konsystencji gęstwy. Jeśli lepkość była za duża dodawano niewielką ilość wody. W drugim etapie odważono bezpośrednio do młynka spoiwo (NeoCryl XK 90), spoiwo–plastyfikator (Duramax B-1000) i środek przeciwpieniący (Dispelair CF-107). W czasie mieszania obserwowano również wygląd gęstwy. Ponieważ stwierdzono, że gęstwy są spienione dodano 0,3 % środka antypieniącego. W celu odpowietrzenia gęstwy młynek umieszczano na rolkach o prędkości 2 obr/min na 24 godziny i odpowietrzano pod obniżonym ciśnieniem przez 10 min. w przypadku gęstw FW2 i 3 oraz FW5 i 6 zastosowano dłuższe czasy odpowietrzania pod obniżonym ciśnieniem, odpowiednio 20 i 15 min. A następnie zastosowano obniżone ciśnienie przez 10 min. Tak przygotowana gęstwa była gotowa do odlania.

Procentową zawartość składników gęstw (proszek, rozpuszczalnik, spoiwo, plastyfikator oraz dyspergator bez 0,3% udziału środka antypieniącego) podano na Rys. 4. w Tabeli 4 podano właściwości folii FW1-FW7.

3.3. Odlewanie folii

W procesie odlewania folii zastosowano urządzenie wyposażone w zgarniającą listwę ostrzową (*doctor blade*). Za każdym razem przed przystąpieniem do odlewania folii, acetonem przemywano używaną folię teflonową i listwę zgarniającą w celu odtłuszczenia i zebrania drobnych cząstek



Rys. 4. Skład gęstw FW1-FW7.
Fig. 4. Composition of the FW1-FW7 slurries.

osiadających na przyrządach. Następnie w celu określenia grubości odlewanych folii ustalano za pomocą śrub mikrometrycznych szerokość szczeliny pomiędzy podłożem a listwą zgarniającą. Później odpowiednio przygotowaną gęstwę wlewano do zbiornika, po czym wykonywano przesuw listwy względem podłoża ze stałą prędkością. Fotografie wybranych folii pokazano na Rys. 5 i 6.

3.4. Suszenie i wypalanie folii

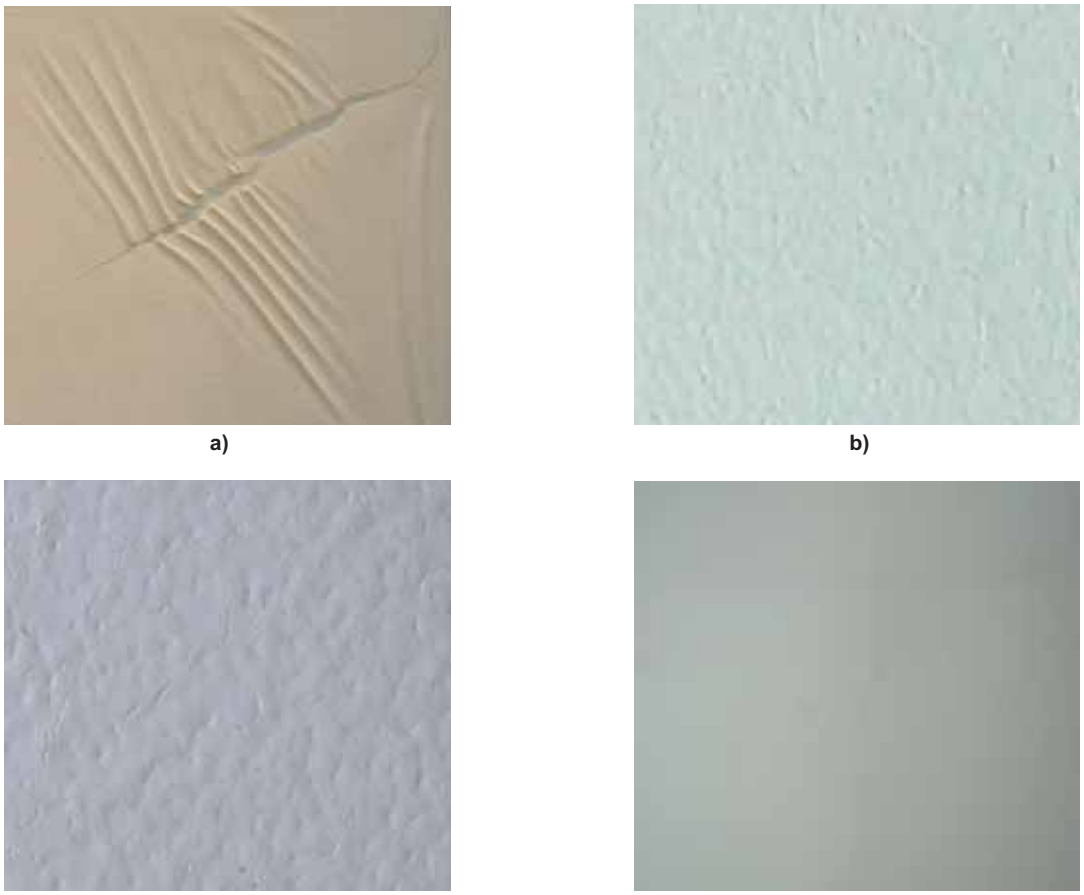
Odlane folie, otrzymane z gęstw o składach przedstawionych na Rys. 3 i 4 oraz w Tabelach 3 i 4, suszono w temperaturze otoczenia w różnych czasach. Następnie ostrożnie zdejmowano je z folii teflonowej. Z surowych folii, które były elastyczne, jednolite i bez większych spękań, wycinano próbki do wypalenia. Wysuszone do stałej masy próbki wypalano stosują zestawy do wypalania folii, składające się z dwóch płytek korundowych, oddzielonych szczeliną o szerokości ok. 2–5 mm, pomiędzy którymi umieszczano „surowe" folie. Wypalanie przeprowadzane w ten sposób miało zapobiec deformacji próbek wykonanych z odlanych folii, w trakcie procesu spiekania. Próbki spiekano w temperaturze 1450 i 1600ºC w elektrycznym piecu wysokotemperaturowym firmy Nabertherm model C42. Krzywe wypalania przewidywały wolne ogrzewanie z szybkością poniżej 2ºC/min do temperatury maksymalnej, w której następowało 90-minutowe wytrzymanie, a następnie chłodzenie z prędkością wynoszącą 100ºC/h do temperatury 800ºC, a później wraz z piecem do temperatury otoczenia.

Tabela 3. Właściwości folii FN1-FN12.
Table 3. Properties of the FN1-FN12 foils.

Symbol gęstwy	Charakterystyka folii
FN1	Folia nie całkowicie elastyczna, powierzchnia pomarszczona i spękana.
FN2	Folia nie elastyczna, defekty powierzchniowe w postaci rozstępów i zmarszczeń.
FN3	Podczas przesuwu listwy zgarniającej powstała fałda wzdłuż, której nastąpiło pęknięcie folii, po wyschnięciu folia bardzo krucha, silna adhezja do podłoża
FN4	Na powierzchni folii niewielkie spękania oraz kilka śladów po pęcherzach powietrza (gęstwa źle odpowietrzona), silna adhezja do powierzchni.
FN5	Na powierzchni folii widoczne spękania, folia elastyczna.
FN6	Folia elastyczna, jedyna wada to niejednorodność powierzchni, powierzchnia chropowata, widoczne drobne spękania.
FN7	Folia niejednorodna, na powierzchni dało się zaobserwować drobne spękania i plamki.
FN8	Folia elastyczna z gładką powierzchnią, dało się jednak zaobserwować 3 duże rozstępy; folia była dość cienka i delikatna.
FN9	Folia dość cienka i elastyczna; pomimo gładkiej powierzchni, na folii zaobserwowano jeden większy rozstęp.
FN10	Folia elastyczna i gładka, nie wykazuje adhezji do podłoża ani innych wad.
FN11	Folia bardzo elastyczna i cienka; na powierzchni folii zaobserwowano drobne spękania, których ilość zmniejszała się w kierunku odlewania folii.
FN12	Folia elastyczna i gładka, nie wykazuje adhezji do podłoża ani innych wad.

Tabela 4. Właściwości folii FW1-FW7.
Table 4. Properties of the FW1-FW7 foils.

Symbol gęstwy	Charakterystyka folii
FW 1	Folia elastyczna, na jej powierzchni można zaobserwować kratery powstałe po pęcherzykach powietrza uwięzionych w gęstwie, stało się tak na skutek braku odpowietrzenia pod obniżonym ciśnieniem.
FW 2	Uzyskana folia niejednorodna, brak adhezji do podłoża.
FW 3	Otrzymana folia elastyczna i gładka, powierzchnia folii jednorodna, nie wykazywała adhezji.
FW 4	Gęstwa o zbyt dużej lepkości mieszana prze 24 h., folia nieelastyczna i popękana,
FW 5	Folia nieelastyczna, bardzo krucha i popękana na mniejsze części w wyniku dużego skurczu.
FW 6	Folia nieelastyczna, bardzo krucha, powierzchnia chropowata, z widocznymi grudkami, podczas suszenia nastąpił duży skurcz i podzielenie na mniejsze części.
FW 7	Gęstwy o nieodpowiedniej konsystencji do odlania folii, proszek tworzył zbyt silne aglomeraty.



a) b) c) d)

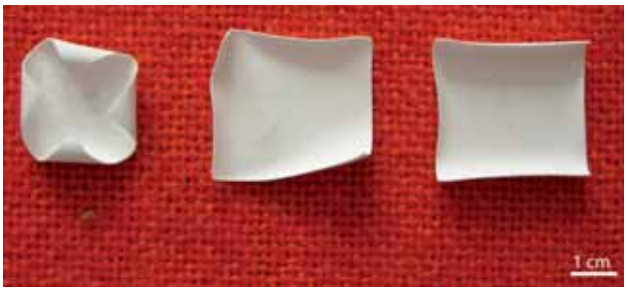
Rys. 5. Fotografie folii elektrolitowych odlanych z gęstw: a) FN1, b) FN6, c) FN7 i d) FN10.
Fig. 5. Photographs of casted foils: a) FN1, b) FN6, c) FN7 and d) FN10.

a) b)

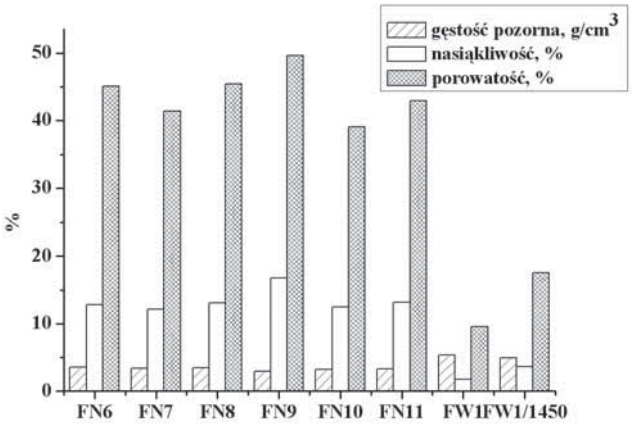
Rys. 6. Fotografie folii elektrolitowych odlanych z gęstw: a) FW3 i b) FW5.
Fig. 6. Photographs of casted foils: a) FW3 and b) FW5.

Rys. 7 ilustruje zmiany kształtu próbek wypalanych pod różnym obciążeniem przy użyciu płytek korundowych. Wraz ze wzrostem szczeliny pomiędzy płytkami można zaobserwować wzrost odkształcenia wypalanych taśm. Po wypaleniu folii zbadano ich parametry.

Badano następujące właściwości folii: gęstość pozorną, nasiąkliwość oraz porowatość otwartą poprzez ważenie hydrostatyczne w wodzie [10], rozkład wielkości porów za pomocą porozymetrii rtęciowej (PoreMaster 60 Quantachrome Instruments) oraz mikrostrukturę za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (FEI Nova NanoSEM 200).



Rys. 7. Fotografia folii wypalonej w 1600°C pod różnym obciążeniem.
Fig. 7. Photographs of foils fired at 1600°C under different load.



Rys. 8. Gęstość pozorna, nasiąkliwość i porowatość otwarta folii elektrolitowych.
Fig. 8. Apparent density, absorbability and open porosity of the electrolyte foils.

Wyniki oznaczeń gęstości pozornej, nasiąkliwości i porowatości badanych folii elektrolitowych przedstawiono na Rys. 8. Folie FN6–F11 wykonane z proszków PC1–PC4 charakteryzują się znacznie większą porowatością niż pozostałe folie. Największą porowatość posiada folia FN7, zaś najmniejszą porowatością charakteryzuje się folia FN1 wypalona w temperaturze 1600ºC. W przypadku elektrolitów otrzymanych z proszków PC3 można zaobserwować, że folie odlane z gęstw o większej zawartości rozpuszczalnika mają większą gęstość pozorną po wypaleniu. Prawdopodobnie dzieje się tak, gdyż możliwe jest w nich lepsze upakowanie ziaren w gęstwie.

Porowatość w odlewanych foliach jest efektem niedoskonałości przeprowadzenia procesu. Obserwacja mikroskopowa pozwala zidentyfikować obecność pojedynczych wad (porów), ale relacje statystyczne można uzyskać badając całą ich populację. Porozymetria podaje bezpośrednią informację o rozmiarze i objętości porów kontaktujących się z powierzchnią zewnętrzną próbki. W przypadku badanych foli zaobserwowano znaczną porowatość, będącą skutkiem nierównomierności w rozłożeniu krystalitów (aglomeratów). W Tabeli 5 przedstawiono wyniki pomiaru wielkości porów dokonanego metodą porozymetrii rtęciowej.

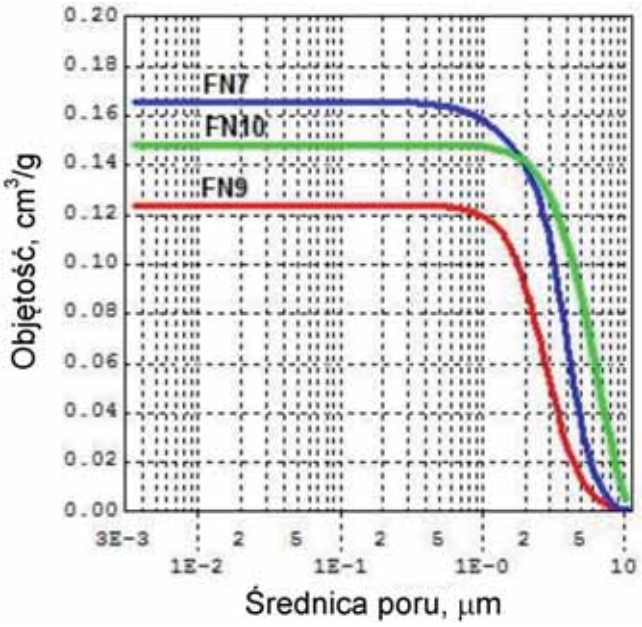
Rys. 9 podaje zestawione wartości rozkładu wielkości porów dla folii FN7, FN9 i FN10. Analiza obejmowała pory w zakresie od 3,5 nm do 10 μm. Dla zdecydowanej większości próbek zakres ten obejmował wszystkie pory obecne w próbkach. Jedynie w przypadku próbek FN9 i FN10 zaobserwowano pewną ilość porów większych od 10 μm, co objawia się na krzywej różniczkowej tym, że wykres nie zaczyna się od wartości zero. Jednak te niewielkie ilości porów poza zakresem pomiarowym nie zmieniają interpretacji wyników. Obserwując krzywe kumulacyjne widać jak zmienia się udział objętościowy porów w wypalonych foliach. W zależności od temperatury prażenia proszków zaobserwowano, że udział porów w foliach otrzymanych z proszków prażonych w niższych temperaturach (700ºC) jest znacznie większy, w porównaniu do folii wykonywanych z proszków prażonych w wyższych temperaturach (1100ºC), czyli dla proszków o niższej powierzchni właściwej. Rozmiar porów w foliach FN7, FN9 i FN10 mieści się w zakresie kilku mikrometrów. W przypadku tych folii zaobserwowano tylko pojedynczą populację porów, o modzie wynoszącej odpowiednio 3,37, 3,74, i 5,90 μm (Rys. 9b) . Przedstawione populacje są jednomodalne co może sugerować, że tworzą je pory powstające pomiędzy aglomeratami.

Rys. 10 ilustruje zmiany w wielkości porów w wypalonych foliach FN1/1450, FN1/1600, FN9 i FN11. Obserwując krzywe kumulacyjne na wykresie zauważono spadek udziału porów wraz ze wzrostem temperatury spiekania próbek. Bardzo dobrze widać to w przypadku folii otrzymanych z gęstwy FN1, dla których wzrost temperatury spiekania z 1450 do 1600ºC spowodował wzrost zagęszczenia materiału, a co za tym idzie spadek porowatości.

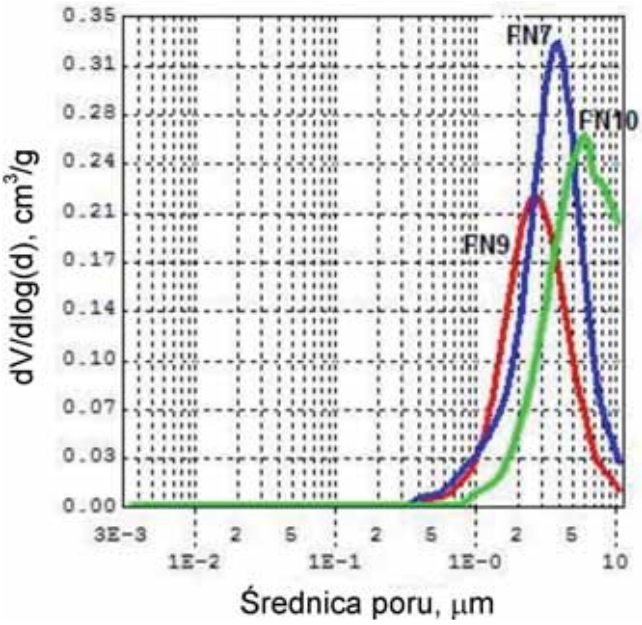
Jak widać z wykresu przedstawionego na Rys. 9b objętość porów kontaktujących się z powierzchnią próbek jest rzędu kilku mikrometrów sześciennych. W przypadku folii FN1 ich ilość jest stosunkowo mniejsza niż w przypadku folii otrzymanych z FN9. Dla folii otrzymanych z gęstwy FN1 zaobserwowano dwie populacje porów. Dla elektrolitów spieczonych w 1600ºC rozmiar porów wynosi 4,1 nm i 0,65 μm, odpowiednio dla populacji mniejszych i większych porów, które zaobserwowano na Rys. 10. Zaś dla folii wypalonych w temperaturze 1450ºC rozmiar porów jest rzędu 3,7 nm i 0,29 μm, odpowiednio dla każdej populacji. Występowanie dwumodalnego rozkładu wielkości porów sugeruje obecność aglomeratów w badanej próbce. Na populację mniejszych porów składają się przestrzenie wytworzone między ziarnami wewnątrz aglomeratów, natomiast większe pory powstają pomiędzy aglomeratami. Folie uzyskane z proszków PC1, PC2, PC3 i PC4 dają mikrostrukturę znacznie bardziej porowatą od folii uzyskanych z proszku PA1. Zauważono, że w przypadku folii otrzymanych z proszków prażonych w temperaturze 1100ºC, folia otrzymana z proszku PC4 charakte-

Tabela 5. Wyniki pomiarów rozkładu wielkości porów.
Table 5. Results of pore size distribution measurements.

Próbka	Porowatość [%]	Objętość skumulowana [mm³/g]	Mediana [μm]	Moda [μm]	II Moda [nm]
FN1/ 1600ºC	14,84	34,40	0,64	0,65	4,10
FN1/ 1450ºC	7,25	14,40	0,24	0,29	3,70
FN11	31,00	79,30	2,46	2,39	
FN7	36,03	123,30	2,73	2,61	
FN6	37,45	115,50	3,55	3,37	
FN8	41,21	134,50	2,61	2,61	
FN9	46,50	164,50	3,60	3,74	
FN10	42,23	147,60	5,58	5,90	

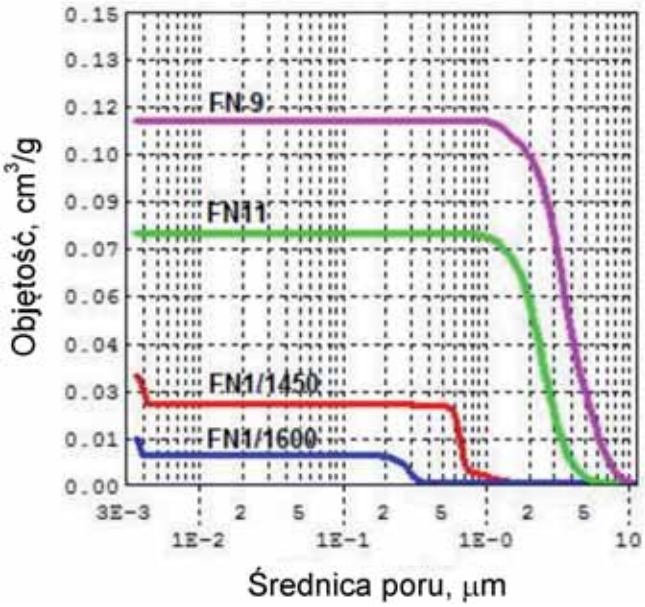


a)

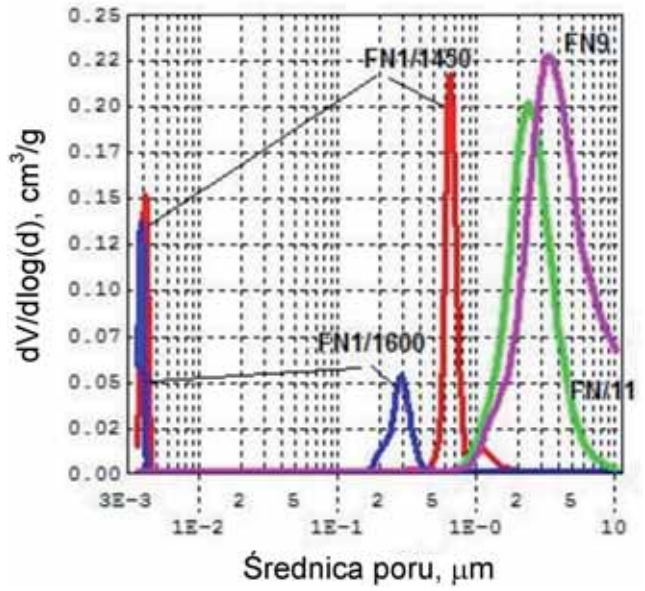


b)

Rys. 9. Rozkład wielkości porów dla folii FN7, FN9 i FN10: a) krzywe kumulacyjne i b) krzywe częstości.
Fig. 9. Pore size distributions of FN7, FN9 and FN10 foils: a) cumulative curves and b) frequency curves.



a)



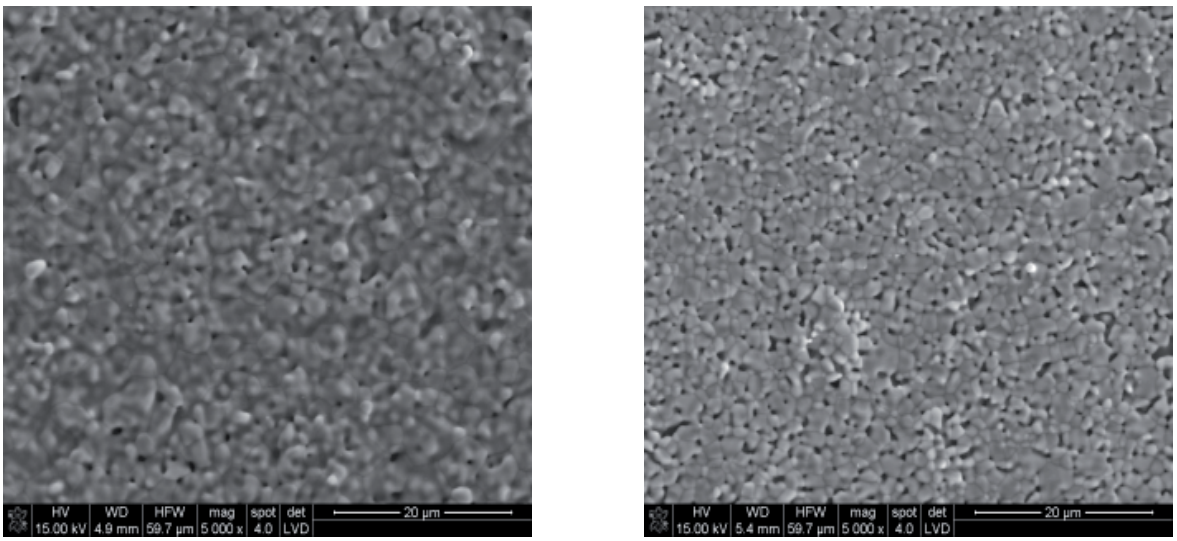
b)

Rys. 10. Rozkład wielkości porów dla folii FN1/1450, FN1/1600 i FN11: a) krzywe kumulacyjne i b) krzywe częstości.
Fig. 10. Pore size distributions of FN1/1450, FN1/1600 and FN11 foils: a) cumulative curves and b) frequency curves.

ryzuje się znacznie mniejszą ilością porów niż folia wykonana z proszku PC3. Można stwierdzić, że zastosowanie dodatkowego mielenia proszku powoduje zniszczenie w pewnym stopniu zaglomeryzowanej budowy proszku. Widać to także wyraźnie w przypadku folii wykonanych z proszku PA1, mielonych dodatkowo w kulowym młynie mieszadłowym. W przypadku tych folii widać to bardzo wyraźnie na wykresie (Rys. 10), co objawia się dwumodalną charakterystyką rozkładu wielkości porów. Dzięki temu procesowi uzyskuje się zmniejszenie średnicy porów, jednak nie jest to czynnik, który miałby wpływ w widoczny sposób na zagęszczenie spieczonych folii.

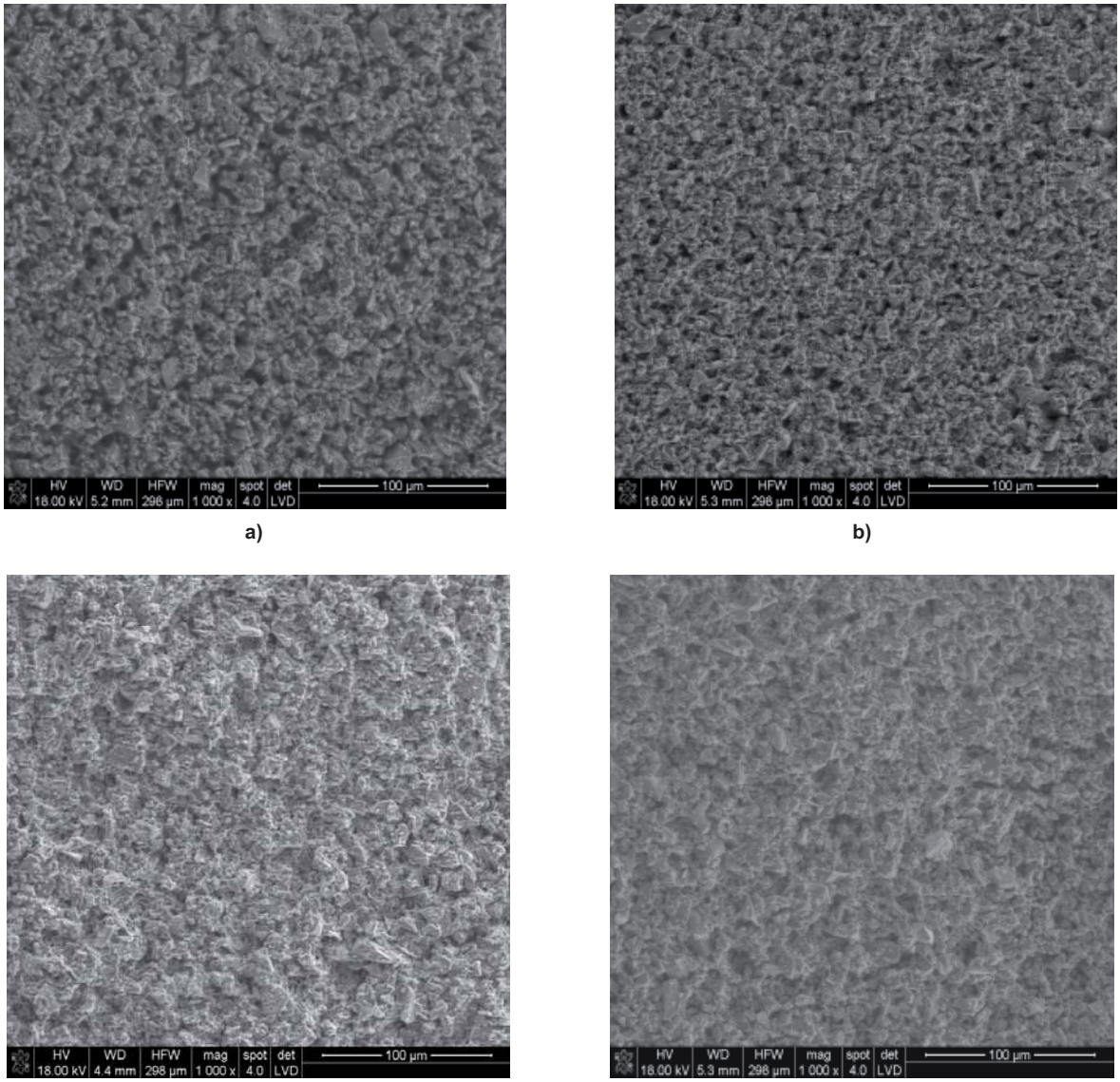
Obserwacje mikroskopowe spieczonych folii przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego typu Nova Nano SEM 200 (FEI Company). Na Rys. 11 i 12 przedstawiono mikrofotografie mikrostruktury spieczonych folii. Mikrofotografie pokazują drobnoziarniste mikrostruktury folii elektrolitowych, które różnią się od siebie rozmiarem ziaren, porów oraz jednorodnością.

Na podstawie otrzymanych mikrofotografii stwierdzono, że badane cienkie folie elektrolitowe wykonane z proszków 8YSZ są jednorodne. W przypadku folii wytworzonych z proszków PC1, PC2 i PC3 zaobserwowano większe skupiska ziaren, o trudnych do jednoznacznego ustalenia rozmiarach (Rys. 12). Obecność tak wytrzymałych mechanicznie aglomeratów utrudnia uzyskanie większego i bardziej równomiernego zagęszczenia proszków w trakcie formowania, co doprowadziło do dużej porowatości otrzymanego wyrobu. Takie porowate struktury można zaobserwować na Rys. 11



a) b)

Rys. 11. Mikrofotografie SEM powierzchni cienkich foli elektrolitowych otrzymanych z proszku PA1 gęstwa FN1 w temperaturach: a) 1600ºC i b) 1450ºC.
Fig. 11. SEM micrograph of the surface of electrolyte foils prepared from the PA1powder - FN1 slurry, sintered at: a) 1600ºC and b) 1450ºC.



a) b)

c) d)

Rys. 12. Mikrofotografie SEM powierzchni cienkich foli elektrolitowych spiekanych w 1600ºC otrzymanych z proszków: a) PC1 – gęstwa FN10, b) PC2 – gęstwa FN6, c) PC3 – gęstwa FN8 i d) PC3 gęstwa FN9.
Fig. 12. SEM micrograph of the surface of electrolyte foils prepared by sintering at 1600ºC from the powders: a) PC1 – slurry FN10, b) PC2 – slurry FN6, c) PC3 – slurry FN8 and d) PC3 – slurry FN9.

i 12. Zauważono także, że folie wykonane z proszków PC3 charakteryzują się mniejszą porowatością w porównaniu do folii wykonanych z proszków PC1 i PC2, potwierdziły to badania rozkładu wielkości porów metodą porozymetrii rtęciowej.

Wysoka temperatura spiekania (1600ºC) miała wpływ na mikrostrukturę otrzymanych folii elektrolitowych, sprzyjała rozrostowi ziaren, które utraciły rozmiar nanometryczny. Na podstawie mikrofotografii prezentowanych na Rys. 11 stwierdzono, że spieki 8YSZ wykonane z gęstwy FN1 i spieczone w temperaturze 1450 i 1600ºC charakteryzują się jednolitą mikrostrukturą, niewielkim udziałem porowatości zamkniętej, a wielkości ziaren wynoszą odpowiedni od 0,5 do 4 μm dla PA1/1450ºC oraz od 2 do 7 μm dla PA1/1600ºC. W przypadku folii FN1 spieczonych w temperaturze 1600ºC można zaobserwować spadek wielkości porów. Zgodnie z teorią spiekania efekt taki ma miejsce, gdy pory w spiekającym się tworzywie są niewielkie i otoczone małą liczbą ziaren, tzw. „pory podkrytyczne", można je wtedy wyeliminować stosując w czasie spiekania wyższą temperaturę (intensyfikacja procesów dyfuzyjnych). Potwierdza to porównanie folii wykonanych z proszków PA1. Elektrolit spiekany w temperaturze 1450ºC charakteryzuje się większą porowatością niż folie spieczone w temperaturze 1600ºC.

4. Wnioski

Przedstawione wyniki badań pozwoliły na wysunięcie następujących wniosków szczegółowych dotyczących preparatyki cienkich folii ceramicznych z 8YSZ:

- Ważnym czynnikiem wpływającym na grubość warstw elektrolitowych otrzymywanych za pomocą metody odlewania taśm jest nie tylko wielkość szczeliny pomiędzy podłożem a listwą zgarniającą, ale także lepkość gęstwy. W przypadku gęstw otrzymanych z tych samych składów, przy zastosowaniu różnych proszków zaobserwowano różnice w ich lepkości. Dla gęstwy, w której jako fazy stałej użyto proszku PC3 zauważono większą lepkość w porównaniu do gęstwy wykonanej z proszku PC4, który był drobniejszy. Folia odlana z proszku PC4 była cieńsza w porównaniu do folii otrzymanych z PC3. Praca zaowocowała ustaleniami eksperymentalnymi dla koniecznej dalszej optymalizacji gęstw. Ma to szczególne znaczenia z punktu widzenia konieczności zmniejszania grubości odlewanych folii w celu obniżenia temperatury pracy elektrolitów 8YSZ.
- Za pęknięcia powstałe w trakcie formowania folii odpowiedzialne są najprawdopodobniej naprężenia wewnętrzne, związane z różnicami wielkości skurczu powierzchni i wnętrza próbki; w celu otrzymania dużych niezdeformowanych folii konieczne wydaje się zastosowanie ściśle kontrolowanych warunków suszenia.
- Istotnym etapem procesu wytwarzania cienkich warstw metodą odlewania folii jest szybkość suszenia. Zbyt gwałtowny przebieg tego procesu może doprowadzić do pęknięć folii, tworzenia się niejednorodności na jej powierzchni. Zastosowanie zbyt wolnego suszenia może być niekorzystne przede wszystkim ze względów ekonomicznych. W przypadku folii otrzymanych z proszków PC1 zoptymalizowano czas suszenia wyrobu. Początkowo wynosił on 24 godziny, jednak folie po tak długim czasie ulegały silnej adhezji do podłoża (folii teflonowej), dlatego zastosowano krótsze czasy suszenia wynoszące od 3-4 godzin.
- Próby uzyskania cienkich folii elektrolitowych z proszków 8YSZ nie zakończyły się pełnym sukcesem. Udało się otrzymać folie o zadowalających parametrach wizualnych, jednak próby ich spiekania i uzyskania nieporowatych warstw zakończyły się niepowodzeniem. Najprawdopodobniej jest to spowodowane nieoptymalnym doborem składników organicznych gęstwy. Ponieważ jest to zagadnienie skomplikowane, dalsze badania nad optymalizacją składu powinny być kontynuowane.
- Folie wytworzone z proszków PA1 i PA2 cechowały się wyższą gęstością względną (ok. 92%), w porównaniu do folii wytworzonych z pozostałych proszków (ok. 60%), jest to spowodowane najprawdopodobniej różnicami w stopniu zaglomerowania obu proszków;
- Występujący w przypadku próbek otrzymanych z proszku PA1 dwumodalny rozkład wielkości porów może być związany z nierównomiernym upakowaniem się cząstek proszku (aglomeratów), może on być także związany z różną wielkością cząstek oraz ich trudnym przemieszczaniem się względem siebie. W przypadku próbek otrzymanych z proszków PC1-PC4 rozkłady wielkości porów były jednomodalne.
- Powierzchnia właściwa proszków ceramicznych otrzymanych metodą współstrącania jest duża w przypadku proszków PA1, PC1 i PC2, co świadczy, że są to proszki nanometryczne, których rozmiar ziaren mieści się w przedziale od 1 do 100 nm. Formowanie takich proszków jest trudne i w ramach prowadzonych badań nie udało się uzyskać folii bez wad.
- Powierzchnia właściwa proszku PA2 otrzymanego metodą obróbki hydrotermalnej wynosi 147,38 m^2/g, jest ona bardzo duża w porównaniu do pozostałych proszków. Proszek ten jest proszkiem nanometrycznym, z którego otrzymanie gęstwy oraz formowanie cienkich folii nie powiodło się w niniejszej pracy. Jednak nanomateriały są bardzo obiecującymi materiałami; głównie wykorzystywane są do produkcji stałych elektrolitów w konstrukcjach SOFC, gdyż przewodnictwo jonowe tych materiałów jest o ponad 3 rzędy wielkości większe w porównaniu z przewodnictwem materiałów mikrokrystalicznych. Ponieważ w przypadku nanoproszków nie można całkowicie wyeliminować aglomeratów, należy skupić się na poszukiwaniu innej metody ich formowania. Dlatego dalsze badania w tym zakresie powinny być prowadzone;
- Proszki wykorzystywane w powyższej pracy do otrzymywania cienkich folii elektrolitowych zbudowane były ze stosunkowo dużych aglomeratów. Obecność aglomeratów jest głównym źródłem niejednorodności upakowania w przypadku otrzymanych folii.

Podziękowanie

Praca wykonana w ramach projektu badawczego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr R 15 019 02.

Literatura

[1] EG&G Technical Services, Inc. 2004: Fuel Cell Handbook, 7-th edition.

[2] Tsipis E.V, Kharton V.V.: „Electrode materials and reaction mechanisms in solid oxide fuel cells: a brief review", J. Solid State Electrochem., 12, (2008), 1039-1060.
[3] Minh N.Q.: „Ceramic fuel cells", J. Am. Ceram. Soc., 76, (1993), 563-588.
[4] Ishihara T., Honda M., Nischiguchi H., Takita Y.: „Solid oxide fuel cell operable AT decreased temperature using $LaGaO_3$ perovskite oxide electrolyte", SOFC V, Stimming U., Singhal S.C., Tagawa H., Lehnert W. (Red.), The Electrochemical Society, 301-310, Pennington, NJ. 1997.
[5] Shaula A.L., Kharton V.V., Marques F.M.B.: „Oxygen ionic and electronic transport in apatite-type $La_{10-x}(Si,Al)_6O_{26\pm\delta}$", J. Solid State Chem., 178, (2005), 2050-2061.
[6] S-D. Kim, J-J. Lee, H. Moon, S-H. Hyun, J. Moon, J. Kim, H.-W. Lee: „Effects of anode and electrolyte microstructures on performance of solid oxide fuel cells", J. Power Sources 169, (2007), 265-270.
[7] Pyda W.: „Nano-ceramic aspect of preparation and processing of the zirconia nano-powders", Materials Science-Poland, 26, 2, (2008), 403-412.
[8] Pyda W., Bućko M.M., Pyda A.: „Crystallisation of Calcium Stabilised Zirconia Solid Solutions in the Ammonium Nitrate Liquid", Proc. of the 7th Conference & Exhibition of the ECerS, Brugge 2001, Trans Tech Publications, Switzerland 2002. Key Engineering Materials Vol. 206-213, (2002), 59-62.
[9] Pampuch R., Haberko K., Kordek M., Nauka o procesach ceramicznych, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1992.
[10] Płytki i płyty ceramiczne - Oznaczanie nasiąkliwości wodnej, porowatości otwartej, gęstości względnej pozornej oraz gęstości całkowitej, Norma PN-EN ISO 10545-3:1999.

♦