

PRIPRAVA TRDNEGA ELEKTROLITA ZA GORIVNE CELICE V OBLIKI TANKE PLASTI IN NJEGOVE LASTNOSTI

Darja Kek Merl, Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Odsek za tanke plasti in površine, Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Enosmerno reaktivno naprševanje smo uporabili za pripravo 4–8 μm debele plasti elektrolita $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}$ (YSZ). Za podlago smo uporabili anodni kermetni material NiO-YSZ. Strukturne in mikrostrukturne lastnosti plasti smo ugotovili z rentgensko difrakcijo in elektronsko mikroskopijo. Po nanosu in sintranju katode smo gorivno celico preskusili z impedančno spektroskopijo in merjenjem napetosti pri dani tokovni obremenitvi. Pri temperaturi 790 $^{\circ}\text{C}$ in napetosti 700 mV smo dosegli gostoto toka okoli 550 mA/cm^2 , preračunano na gostoto moči je to 0,4 W/cm^2 .

Preparation and characterisation of the thin films solid electrolyte for fuel cells

ABSTRACT

Yttria-stabilised zirconia (YSZ) electrolyte films for solid oxide fuel cell (SOFC) applications were prepared by reactive DC-sputtering. The films of 4–8 μm in thickness were deposited onto NiO/YSZ composite electrode. Structure and crystalline properties of the thin film was determined by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. After deposition of a cathode the electrochemical properties of such a fuel cell were tested by impedance spectroscopy and current-voltage curves. The fuel cell gave a power density of 0.4 W/cm^2 at 700 mV and 790 $^{\circ}\text{C}$. The gas composition was varied to distinguish the electrochemical processes of the anode and cathode in the impedance spectra.

1 PREDSTAVITEV

Trdni ionski prevodniki, kot sta npr. z itrijem dopirani ZrO_2 (YSZ) in z gadolinijem dopirani CeO_2 , so perspektivni materiali za elektrolit v visokotemperaturnih gorivnih celicah, t. i. SOFC (solid oxide fuel cells). Znižanje delovne temperature s sedanjih 1000 $^{\circ}\text{C}$ na 800 $^{\circ}\text{C}$ in nižje je sedaj najbolj aktualna tema raziskav na tem področju. Znižanje delovne temperature gorivnih celic ima kar nekaj prednosti: nižjo korozijsko obrabo vseh celičnih komponent in možnost uporabe cenejših kovinskih materialov. Da bi dosegli enako ali celo boljše učinkovitost gorivnih celic, je treba zmanjšati izgube, ki nastanejo zaradi: a) višje upornosti reakcije na faznih mejah anoda/elektrolit in katoda/elektrolit in b) višje ohmske upornosti elektrolita med elektrodama. Reakcije na faznih mejah je možno izboljšati z uporabo novih elektrodnih materialov in optimiranjem konstrukcije elektrod, kot npr. poroznosti in specifične površine. Upornost elektrolita med elektrodama lahko zmanjšamo na dva osnovna načina: s pripravo elektrolita z izboljšano specifično prevodnostjo (npr. z Gd dopiran CeO_2 namesto z Y dopiran YSZ) ali pa z izboljšanjem geometrijskih parametrov obstoječega tipa elektrolita.

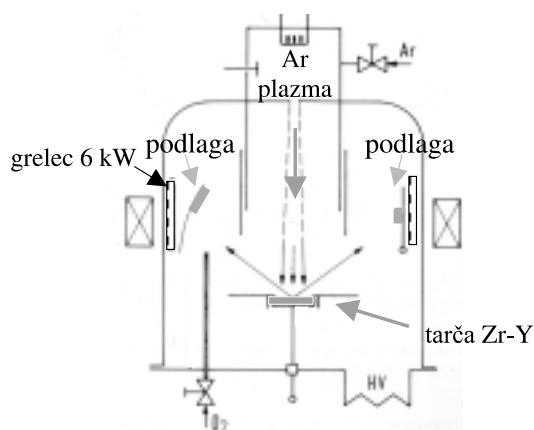
Ena od možnosti za znižanje ohmske upornosti elektrolita je manjša debelina. Pri delovni temperaturi 1000 $^{\circ}\text{C}$ je debelina elektrolita YSZ okoli 100 μm , pri 800 $^{\circ}\text{C}$ pa mora biti 10 μm , pri delovni temperaturi pribl. 650 $^{\circ}\text{C}$ pa naj bi bila debelina istega elektrolita 1–2 μm ⁽¹⁾. Tako tanko plast lahko naneseemo na elektrodno podlago z ustrežno tehniko nanašanja npr. z reaktivnim naprševanjem ^(2–4) ali s pulznim laserskim naprševanjem ⁽⁵⁾.

V prispevku opisujemo princip delovanja obeh omenjenih tehnik pri pripravi trdnega elektrolita za visokotemperaturne gorivne celice. Enosmerno reaktivno naprševanje smo uporabili za pripravo 4–8 μm debele plasti elektrolita YSZ. Kot podlago smo uporabili anodni kermetni material NiO-YSZ. Strukturne lastnosti plasti elektrolita YSZ smo ugotovili z rentgensko difrakcijo ter vrstično in tunelsko elektronske mikroskopijo. Impedančno spektroskopijo smo uporabili za določitev ionske prevodnosti elektrolita. Po nanosu in sintranju katode smo testirali gorivno celico z impedančno spektroskopijo in merjenjem napetosti pri dani tokovni obremenitvi.

2 EKSPERIMENTALNI PODATKI

2.1 Enosmerno reaktivno naprševanje v napravi s termoionskim lokom

Naprševanje je netermičen način uparitve snovi, pri katerem material tarče obstreljujemo z visokoenergijskimi ioni iz plazme ali ionske puške. Za naprševanje potrebujemo dober vakuum ($<10^{-5}$ mbar). Tlak delovnega plina (argona) pa je praviloma manjši od 10^{-3} mbar. Plazemski lok se oblikuje med katodo, ki je izvir elektronov (tantalova žareča nitka), in anodo. Med anodo, ki ima obliko obroča in obkroža tarčo, ter katodo je napetost okrog 45 V, tok loka pa je okrog 70 A. Na tarčo pritismo visoko negativno napetost (okrog –1700 V), s katero pospešimo argonove ione proti tarči. Ioni razpršujejo tarčo in razpršeni atomi se kondenzirajo na podlagah. V posodo po potrebi uvajamo reaktivni plin (npr. kisik). Podlage so pritrjene na planetnih nosilcih, ki se vrtijo po obodu posode. Plazemski lok se oblikuje v osi vakuumske posode. Fokusiramo ga z magnetnim poljem iz tuljave. Atomi in ioni uparjenega materiala imajo relativno veliko energijo (1–10 eV), zato je adhezija plasti na podlage dobra. Napršujemo lahko



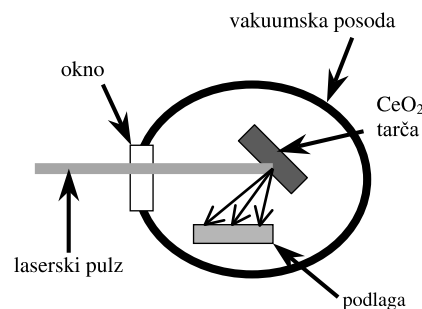
Slika 1: Shema naprave za reaktivno nprševanje

vse vrste materialov: čiste elemente, zlitine in spojine. Če npršujemo v reaktivni atmosferi, se reaktivni plin (npr. kisik) aktivira v plazmi in se kot oksidni ion vgradi v rastočo plast na podlagi.

Shema naprave za nanašanje tankih plasti z reaktivnim nprševanjem je prikazana na sliki 1 (Sputron, Balzers). Osnovni tlak v vakuumski posodi je bil nižji od $1 \cdot 10^{-6}$ mbar, medtem ko je bil tlak argona med nanašanjem $2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Za pripravo plasti YSZ smo uporabili kovinsko tarčo ZrY (atomska deleža 80:20 %). Anodne podlage (NiO-YSZ) velikosti $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ in $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ smo segreti na temperaturo $500\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$, delni tlak reaktivnega plina kisika pa je bil od $0,65 \cdot 10^{-4}$ mbar do $6 \cdot 10^{-4}$ mbar. Hitrost nanašanja plasti je bila približno $1,5 \text{ } \mu\text{m/h}$, pri gostoti moči 60 W/cm^2 na tarčo in razdalji med podlago in tarčo 200 mm .

2.2 Pulzni laser

Bistvo postopka nanašanja tankih plasti z laserjem je odnašanje materiala tarče s pulzom kratkovalovne laserske svetlobe. Ko na tarčo fokusiramo pulz takšne kratkovalovne laserske svetlobe, se le-ta absorbira. Koeficient absorpcije materiala tarče in presek za vzbujanje atomov uparjenega materiala sta zelo odvisna od valovne dolžine svetlobe. Ultravijolično sevanje ekscimerskega laserja se absorbira v vrhnji plasti tarče (do približno 100 nm). Absorbirana energija povzroči hitro segrevanje (10^8 K/s) majhnega področja tarče do temperature več tisoč stopinj Celzija, medtem ko področje pod njim ostane na sobni temperaturi. Takšno neravnotežno segrevanje povzroči izbruh uparjenega materiala. Na mestu, ki ga zadane laserska svetloba z gostoto energijskega toka 1 J/cm^2 , tlak v materialu naraste do 100 bar . Nad površino tarče se oblikuje svetleč oblak par, plazme, ki je sestavljena iz nevtralnih atomov in različnih ionskih in nevtralnih delcev materiala tarče, ki se kondenzirajo na podlagi



Slika 2: Shema naprave za nanašanje plasti s pulznim laserjem

in tvorijo tanko plast. Nanašanje poteka praviloma v visokem vakuumu.

Shema naprave za nanašanje tankih plasti z laserjem je prikazana na sliki 2. Izvir laserske svetlobe je ekscimerski (ArF-193 nm, KrF-248 nm, XeCl-308 nm) ali laser Nd-YAG (1064 nm), ki delujeta v pulzih ($5\text{--}20 \text{ ns}$, 5 Hz) z energijo približno $0,1\text{--}1 \text{ J/pulz}$. Tarča in nosilec podlag se nahajata v vakuumskem sistemu, ki ima okno, prepustno za izbrano lasersko svetlobo. Za ekscimerski laser ArF je to kremenovo steklo. Z notranje strani okna dovajamo kisik ali argon, da preprečimo nanos plasti na steklo. Med nanašanjem se tarča praviloma vrti, da preprečimo spremembo njene sestave zaradi lokalnega pregretja. S skeniranjem laserskega žarka in vrtenjem tarče dosežemo, da se le-ta porablja enakomerno in da ima plast na podlagi čim bolj enakomerno debelino. Značilna razdalja med podlago in tarčo je $2\text{--}5 \text{ cm}$.

2.3 Rast in struktura tanke plasti

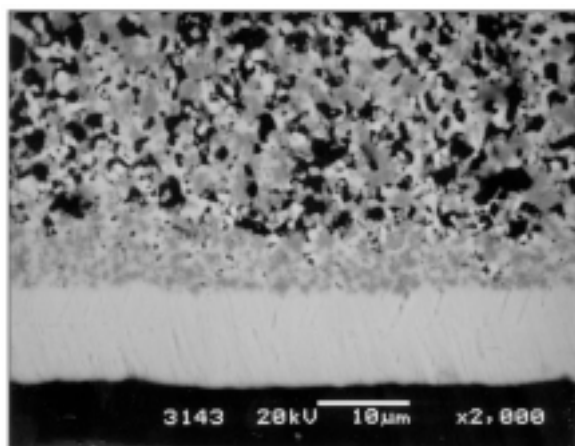
Formiranje tanke plasti se prične, ko delci dosežejo podlago. V osnovi za obe tehniki velja, da je dejanski mehanizem zelo odvisen od razmer, ki jih imamo v vakuumskem sistemu, fizikalno-kemijskih lastnosti materiala, ki ga nanašamo, lastnosti podlage, gostote plazme oz. moči laserskega žarka in temperature podlage.

Teoretične in eksperimentalne raziskave so pokazale, da obstaja neposredna povezava med eksperimentalnimi razmerami (gostota plazemskega toka, energija delcev, temperatura podlage, delni tlak kisika) in nekaterimi lastnostmi plasti (debelina, adhezija, struktura in stehiometrija). Temperatura podlage je pomemben parameter, s katerim lahko kontroliramo tako kristalno strukturo plasti kot tudi njeno sestavo.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Strukturne lastnosti

S tunelsko mikroskopijo in vrstično elektronsko mikroskopijo smo določili morfologijo in debelino tanke plasti. Na sliki 3 je prikazan prerez med podlago in tanko plastjo. Sliko lahko razdelimo na tri dele: a)



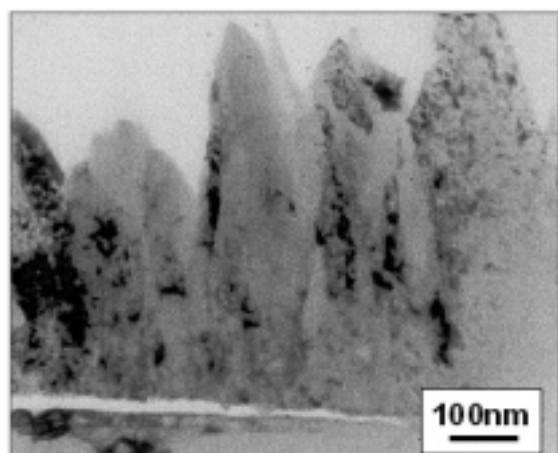
Slika 3: SEM-posnetek prereza podlaga/YSZ

na zelo porozno strukturo anodnega materiala, b) na t. i. gostejšo funkcionalno plast NiO-YSZ in c) na gosto plast elektrolita YSZ. Podrobnejša analiza z vrstičnim elektronskim mikroskopom je pokazala stebričasto strukturo plasti elektrolita (slika 4). Na anodni podlagi v bližini elektrolita je pri nanosu do delne redukcije zrn NiO. Kisikovi atomi so potovali proti plasti elektrolita. Pri manjšem tlaku reaktivnega plina kisika v vakuumski posodi je nastala podstehiometrijska plast elektrolita.

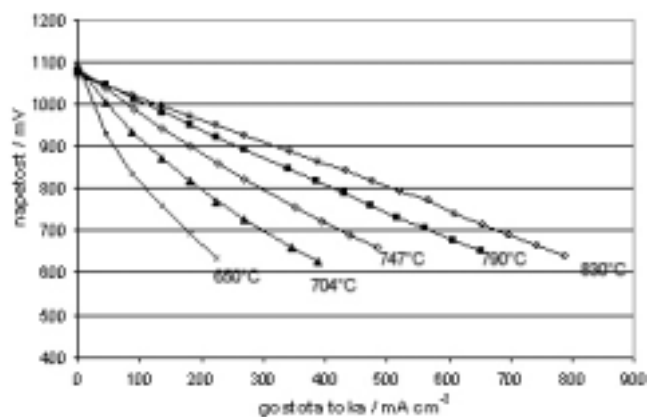
Kristalna struktura elektrolita je bila ugotovljena z rentgensko difrakcijo. Nanesena tanka plast YSZ-elektrolita ima kubično strukturo, najdemo pa tudi sledi tetragonalne faze, ki nastane najverjetneje zaradi nestehiometričnosti. Po kasnejšem sintranju elektrolita na zraku pri 900 °C je bila najdena izključno kubična kristalna struktura elektrolita YSZ.

3.2 Elektrokemijske lastnosti

Prevodnost trdnega elektrolita smo določili z impedančno spektroskopijo v temperaturnem območju med 600 °C in 850 °C. Specifične prevodnosti pri 600



Slika 4: TEM-posnetek elektrolita YSZ



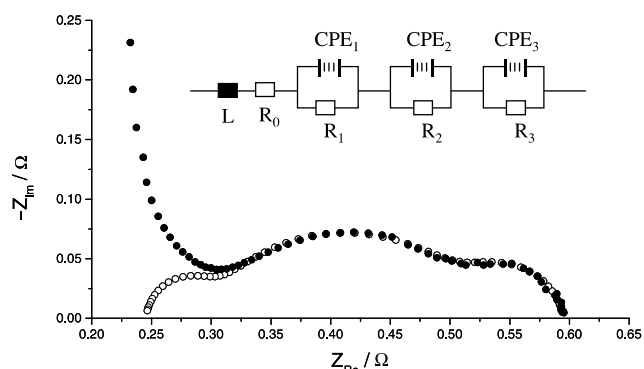
Slika 5: Meritve napetosti pri tokovni obremenitvi gorivne celice

°C so bile med 0,5 in 1,7 mS/cm. Vrednosti so nekoliko nižje, kot so podatki v literaturi. Vzrok je verjetno v neidealnem kontaktu na meji med elektrolitom in merjeno elektrodo, kar je natančneje podano v literaturi.

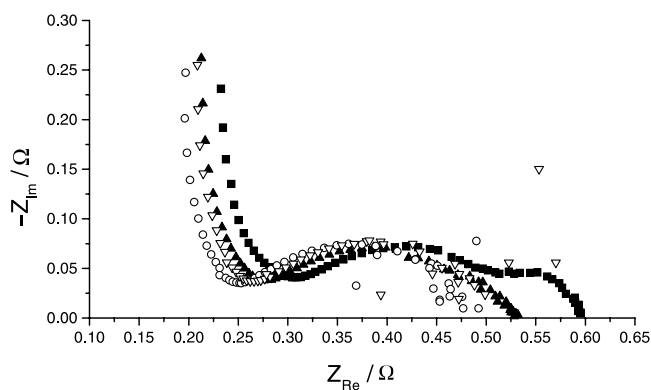
Po nanosu katodnega materiala na omenjeni sistem anoda/elektrolit smo preskusili elektrokemijske lastnosti celotne gorivne celice. Na sliki 5 so prikazane meritve napetosti, pri tokovni obremenitvi gorivne celice pri različnih temperaturah. Krivulje so skoraj linearne pri temperaturah nad 750 °C, kjer prevladujejo ohmske izgube. Pri temperaturi pod 750 °C pa prevladujejo neohmske izgube, kot so: aktivacijska polarizacija, transport reaktivnih plinov na reaktivna mesta ipd. Pri temperaturi 790 °C in napetosti 700 mV smo dosegli zadovoljivo gostoto toka okoli 550 mA/cm², preračunano na gostoto moči 0,4 W/cm².

Značilni impedančni spekter pri napetosti odprtih sponk prikazuje slika 6. Potem ko smo izločili vpliv indukcije, ki nastane zaradi eksperimentalne postavitve (dolžina kablov itd), je impedančni spekter sestavljen iz treh polkrogov.

S spreminjanjem parametrov, kot sta pretok plinov ali koncentracija vode, lahko sklepamo, kateri izmed



Slika 6: Impedančni odziv gorivne celice pri 790 °C. Zapolnjeni znaki predstavljajo meritev, prazni pa prilagojene vrednosti po prikazani nadomestni shemi in izločitvi vpliva indukcije na meritev.



Slika 7: Impedančni odzivi gorivne celice z različno vsebnostjo vode (3 %, 15 %, 30 % in 45 %) na anodni strani gorivne celice pri 790 °C in napetosti odprtih sponk. Večja kot je vsebnost vode, bolj se odziv pomika proti levi strani grafa.

polkrogov pomeni reakcije na anodni ali katodni strani. Na sliki 7 so prikazani impedančni spektri pri 790 °C pri napetosti odprtih sponk. Pri tem smo na anodni strani spreminjali vsebnost vode, kjer dovajamo gorivo H_2 . Opazimo močno odvisnost v nizkofrekvenčnem delu spektra. Ti rezultati nakazujejo, da nizkofrekvenčni odziv lahko pripišemo dogajanju na anodni strani gorivne celice.

Izmerjeni so bili tudi impedančni odzivi gorivne celice, kjer smo spreminjali delni tlak kisika na katodni strani gorivne celice. Srednjefrekvenčni polkrog močno naraste z znižanjem delnega tlaka kisika. Posledično lahko proces pripišemo reakciji na katodni strani gorivne celice.

Povezava med visokofrekvenčnim polkrogom in katerikoli procesom v gorivni celici pa ni jasna. Ker upornost pada z naraščajočo koncentracijo vode, lahko privzamemo, da je tudi ta proces povezan z reakcijo na

anodni strani. Za razjasnitev tega problema so potrebne nadaljnje raziskave.

4 SKLEP

S postopkom vakuumskega naprševanja smo pripravili 4-8 μm debelo plast z itrijem stabiliziranega ZrO_2 , ki se najpogosteje uporablja kot elektrolit za visokotemperaturne gorivne celice. Nanesena tanka plast elektrolita YSZ ima pretežno kubično kristalno strukturo, najdemo pa tudi sledi tetragonalne faze. Mikroskopska analiza je pokazala, da ima plast stebričasto strukturo, ki pa je vseeno za plin dovolj neprepustna za pripravo celotne gorivne celice in njeno elektrokemijsko preskušanje.

Pri temperaturi 790 °C in napetosti 700 mV smo dosegli zadovoljivo gostoto toka okoli 550 mA/cm², preračunano na gostoto moči je to 0,4 W/cm². Impedančni odziv je sestavljen iz treh polkrogov. S spreminjanjem eksperimentalnih parametrov smo določili povezavo med odzivom in procesom na katodni in anodni strani.

5 LITERATURA

- ¹B. C. H. Steele, Proc. 1st Eur. Solid Oxide Fuel Cell Forum, Ured U. Bossel, **1** (1994), 375
- ²J. Will, A. Mittendorfer, C. Kleinogel, D. Perednis, L. J. Gauckler; Solid State Ionics **131** (2000), 79
- ³P. K. Skrivastava, T. Quach, Y. Y. Duan, R. Donelson, S. P. Jiang, F. T. Ciacchi, S. P. S. Badwal, Proc. 2nd Eur. SOFC Forum (B. Thorstensen, Ed.) Eur. Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Švica, 1996, 761
- ⁴D. Kek, P. Panjan, E. Wanzenberg, J. Jamnik; J. Eur. Ceram. Soc. **21** (2001), 1861
- ⁵J. Lappalainen, D. Kek, H. L. Tuller, J. Eur. Ceram. Soc. **24** (2004), 1459