

Получаване на твърд електролит $\text{Ce}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (където $\text{Re} = \text{Gd}$ и Pr) чрез криохимично сушене

Н. Сълийски, М. Мачкова, Д. Фагг, Ж. Фраде и С. Симеонов

Freeze dried preparation of solid state electrolyte $\text{Ce}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ($\text{Re} = \text{Gd}$ and Pr) materials : *The paper has a focus on application of new method for synthesis of solid state electrolyte materials based on cerium oxide doped with rare earths elements. High dispersion powders obtained are suitable for application in intermediate temperature - solid oxide fuel cells (IT-SOFC) technology. The technology applied was spray granulation in liquid nitrogen and next freeze- drying process for nanosized powders preparation. The nanosized powders obtained have been object of investigation and established that the resulting phases have cubic fluorite structure and oxygen ion conductivity. This study aims to characterize the stages of preparation of powders obtained in order to achieve high density (>90%) SOFC electrolyte. The ability of powder sintering and dependence on additional machining treatment has been an object of examination, as well.*

Key words: cerium-rare earth electrolytes, freeze dried preparation, IT- SOFC, sintering process.

ВЪВЕДЕНИЕ

Съгласно [1] прибавянето на малки количества (2mol%) от кобалтови, железни и медни оксиди към $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ подобрява спичането на церий-гадолиниевият електролит, като прави възможно получаването на керамика с 95-99% плътност и наноразмерни зърна след синтероване в интервала 1170-1370K. Малките количества дотиращи компоненти нямат съществен ефект върху общата и йонната проводимост. Те оказват влияние върху р-типа проводимост (при 900-1200K) в пробите, съдържащи преходни метали, като я правят от 8 до 30 пъти по-голяма от тази на чист CGO. Ефекта от дотиране с преходно-метални оксиди и получаването на нанокристални керамики от CGO поражда висока степен на кислороден обмен, поради по-високата електронна проводност върху повърхността на електролита. Подобен ефект е наблюдаван и при 2% дотиране на CGO с Pr, като в този материал променящата се валентност на празеодимния катион едновременно увеличава електронно-дупчестия транспорт и играе ролята на каталитично-активен център [1].

Използването на импедансната спектроскопия цели да осигури информация, не само за поляризационното съпротивление, но и за активната електродна площ, посредством анализиране съпротивлението на текущата структура [2]. Демонстрирано е, че съпротивлението на структурата може да бъде свързано с минималния електричен принос към общата проводимост на тези материали. Метод, при който се използва пресована платинена мрежа върху повърхността на проба дава възможност за контролиране на контактната площ и позволява да бъдат изучени свойствата на електролитния материал. При измерванията е наблюдавано много по-малко поляризационно съпротивление за Co-съдържащите електролити, което се дължи на увеличаване трифазната граница за реакцията, като следствие от увеличаването на р-типа проводимост. В статиите [1, 2,] за изходен материал е използван търговски продукт $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ (Rhodia, Germany) с размер на кристалите от 20nm и специфична повърхност около 26 m²/g, а в [3] за изходен материал е използван $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$, също продукт на Rhodia, Germany. В последно време технологиите за получаване на тези наноразмерни материалите остават фирмена тайна и поради тази причина бе необходимо провеждане на изследване в тази насока.

Основната цел на настоящата работа е използването и оптимизирането на нов метод за синтез на наноразмерни електролитни материали за твърдооксидни горивни клетки (SOFC). Синтезираните състави да се изследват относно важни структурни характеристики и експлоатационни свойства, преди да бъдат включени като електролитен-компонент на горивна клетка.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

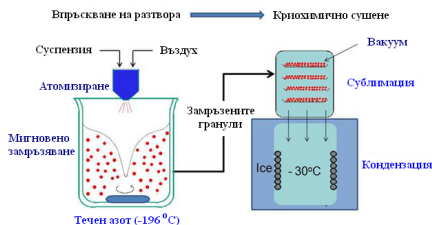
За синтезиране на необходимите $\text{Ce}_{0.8}\text{Re}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ($\text{Re}=\text{Gd}, \text{Pr}$) прахове са използвани следните изходни реагенти:

- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich-Germany; химически чист, 99%),
- $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar-Germany, химически чист, 99.9%)
- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich-Germany, химически чист, 99.9%).

Стехиометрично изчислените количества от солите за получаване на 10g продукт с посочената стехиометрия са разтворени в 50ml дестилирана вода. Полученият разтвор се подава под налягане в разпръсквателна дюза и се впръсква в течен азот. Така полученият високо дисперсен гранулат се отделя от течния азот и се поставя в апарат за отстраняване на водата. Чрез контролирано повишаване на температурата от -80 до -50°C , за около 2-3 денонощия, под вакуум се осигурява бавното премахване на водата чрез сублимация. Важното тук е да не се допусне стапяне на пробата и за това е необходимо температурата да се покачва бавно. Поради тази причина след този етап температурата на пробата постепенно се повишава до 20°C . Получения гранулат се стрива във хаван (под нагревателна лампа) и се нагрива в електрическа пещ (Euroterm) до 350°C . При тази температура се разлагат нитратите и се образуват наноразмерни зародиши на оксидните материали $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO) и $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CPO). На фигура 1 е показана снимка на използваното оборудване за впръскване и гранулиране на разтворите в течен азот. На фигура 2 са дадени основните операционни стъпки за гранулиране на разтвора в течен азот и премахване на водата чрез сублимация. За анализ на получените материали са използвани следните методики: TG/DTA, XRD, SEM и изследване процесите на спичане чрез дилатометричен анализ.



Фиг.1. Оборудване за спрей гранулиране в течен азот



Фиг.2. Схема на етапите за предварителна обработка на разтворите

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

3.1 Диференциален термичен анализ и термо-гравиметрия.

Резултатите от изследвания гранулат показват пълно разлагане на нитратите след 300°C (фигура 3 и 4). От 50°C до 200°C се регистрира първоначалната загуба на маса, отчетена на термо-гравиметричната крива, дължаща се на изпарение на водата от пробата, а от 280°C до 300°C е втория етап на загуба на маса, дължащ се на пълното разлагане на нитратите.

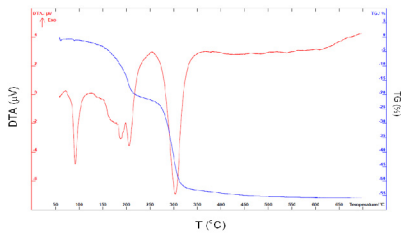


Fig.3. DTA/TG анализ на CGO.

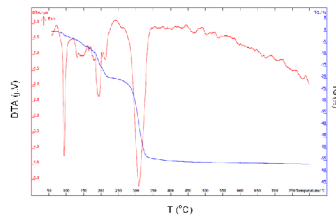


Fig.4. DTA/TG анализ на CPO.

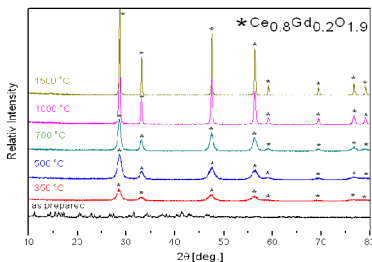


Fig.5. XRD дифрактограми за $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ при различни температури

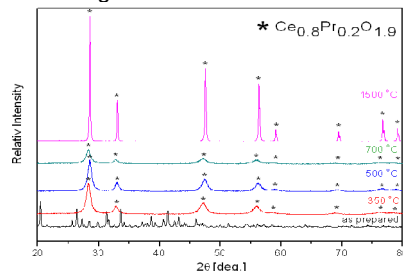


Fig.6. XRD дифрактограми за при $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ при различни

Теоритичната плътност на синтезираните материали CGO и CPO, с посочената стехиометрия, може да бъде изчислена чрез формула 1, като се използват данни от получените рентгенограми. Чрез сравнение на D_{obs} (експериментално изчислената плътност на материала) и $D_{\text{X-ray}}$ (плътността изчислена с уравнение 1) може да се получи информация за: присъствието на дефекти (ваканции), механизма за образуване на твърд разтвор и порестостта на керамичен материал [3].

$$D = \frac{FW \times Z \times 1.66}{a^3} \quad (1)$$

където D е теоритичната плътност, FW е моларна маса, Z - брой формулни единици, а a^3 е обема на елементарната клетка.

Изчисленията за теоритичната плътност на изследваните материали показват следните резултати:

Теоритична плътност за $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$:

$$\text{CGO}_{1500^\circ\text{C}} - a = 5.41038 \text{ \AA} \quad D_{\text{CGO}} = \frac{173.94 \times 4 \times 1.66}{158.37} = 7.2927 \text{ g/cm}^3$$

Теоритична плътност за $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{1.9}$:

$$\text{CPO}_{1500^\circ\text{C}} - a = 5.40698 \text{ \AA} \quad D_{\text{CPO}} = \frac{170.68 \times 4 \times 1.66}{158.08} = 7.1694 \text{ g/cm}^3$$

3.3. Изготвяне на проби чрез пресоване и измерване на плътност.

В началото на експерименталната работа, за пробите пресовани по една ос, бе постигнатата плътност от 56% (виж Таблица 1). Възможно е причината на тази ниска стойност да се дължи на агломерация на синтезияния прах, и това да оказва влияние върху спичането. За подобряване на плътността, получените прахове бяха смилани в топкова мелница с циркониеви топки, за разбиване на агломератите и изостатично пресоване на таблетките за анализ (300MPa за 15min). След тези операционни стъпки плътността бе подобрена, като се постигна 76% плътност. Този резултат все още не бе задоволителен. Поради това, следващата стъпка за подобрене на плътността след спичане на изследваните материали бе пресяване през сито. Проби от CGO и CPO пресовани с изостатично налягане, обработени в

топкова мелница и пресяти през сито, с определен размер на отворите, показва плътност съответно за CGO - 88% и за CPO 85%.

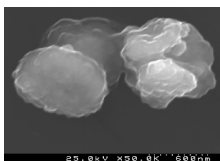
Таблица 1. Данни за плътността на пробите приготвени при различни условия.

Про ба	Форма на таблетката	Смилане	Пресяване	Пресоване		Плътност след спичане	Процент от теоретичната плътност
			μm			g/cm ³	%
CGO	Round	No mill	-	U P	2t	4.111	56
CGO	Round	No mill	-	U P	1t	4.554	62
CGO	Rectangle	No mill	-	IP	300MPa	5.558	76
CGO	Rectangle	Mill	-	IP	300MPa	6.406	87
CGO	Round	Mill	-	IP	300MPa	5.285	72
CGO	Rectangle	Mill	90	IP	300MPa	6.424	88
CGO	Round	Mill	20	IP	2000kg/c m ²	6.132	84
CGO	Rectangle	Mill	20	IP	2000kg/c m ²	6.650	91
CPO	Round	Mill	-	IP	300MPa	5.522	77
CPO	Rectangle	Mill	90	IP	300MPa	6.116	85

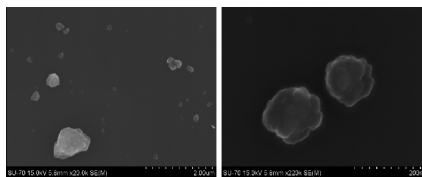
Първоначално приготвеният прах, след синтеза, лесно абсорбира вода от въздуха и това вероятно е причината за агломерация на частиците при термичната обработка до 350°C. След като изсушеният гранулат бе готов и се извади от машината бе необходимо той да бъде стрит в ахатов хапан под нагревателна лампа, преди прилагане на процес за разлагане на нитратите. Изчислената плътност за CGO пробата, след обработка под нагревателна лампа, изостатично пресоване, смилане в топкова мелница, пресяване (размер на отворите 20μm) и термична обработка при 1600°C (5 часа), бе 91%.

3.4. Сканираща електронна микроскопия.

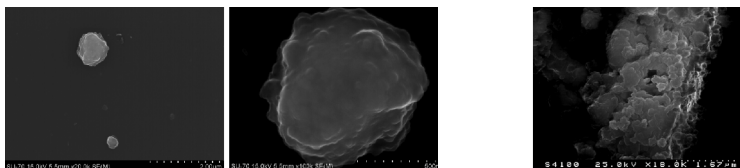
На фигура 7 е показана снимка на проба от CGO, не обработвана в топкова мелница. Фигура 8 илюстрира проба от CGO след смилане, а на фигура 9 са дадени SEM снимки на CGO проба след смилане и пресяване.



Фиг.7. SEM снимка на CGO.



Фиг.8. SEM снимка на CGO след смилане.



Фиг.9. SEM снимки на CGO след смилане и пресяване.

Резултатите от СЕМ анализа показват значителна агломерация на частиците (виж. Фигура 7). Дори и след процес на смилане (Фигура 8), с цел разбиване на част от агломератите, и пресяване през сито (Фигура 9), се вижда, че все още има големи агломерати, което може да се допусне, че се дължи на високата повърхностна активност на наноразмерните частици.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Чрез криохимично сушене, с помощта на този иновативен метод за синтез, за първи път са получени $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ материали, подходящи за приложение като електролити в среднотемпературните горивни клетки (IT-SOFC). Установено е, че необходимата фаза се получава след термична обработка при 350°C в продължение на един час. Изследването на получените материали, чрез рентгенов анализ, потвърждава получаването на флуоритна кубична структура с присъствието на кислородни ваканции. В процеса на работа бе установено образуване на значителна агломерация, която възпрепятства спичането на материала след термична обработка. Чрез допълнителна механична обработка на синтезираните материали се установи намаление по обем и количество на агломератите и бе получена керамика с плътност над 90%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] D. Fagg, V. Kharton, J. Frade, P-Type Transport in $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$: The Effect of Transition Metal Oxide Sintering Aids, *Journal of Electroceramics*, **9** (2002) 199-207;
- [2] D. Fagg, V. Kharton, J. Frade, Transport in ceria electrolytes modified with sintering aids: effect on oxygen reduction kinetics, *J Solid State Electrochem*, **8** (2004) 618-625;
- [3] J.D. Nicholas, L.C. De Jonghe, Prediction and evaluation of sintering aids for Cerium Oxide, *Solid State Ionics* **178** (2007) 1187-1194.

Благодарност: Авторският колектив благодари за финансирането на разработката: по програмата за обучение и обмен на студенти EC-ERASMUS и договор номер №НТХ-Х-1711/07 на Български Фонд Научни Изследвания.

За контакти:

Инж.Николай Сълийски (e-mail: htmu@abv.bg), доц. д-р Мария Мачкова (e-mail: marima4@abv.bg) и докторант инж. Стефан Симеонов (e-mail: stefan_sim83@yahoo.com), Химикотехнологичен и Металургичен Университет, бул.Кл.Охридски №8 София- 1756 , България.

Dr. D. Fagg and Prof. J. Frade (jfrade@ua.pt): Department of Ceramics and Glass Engineering *ICICECO, University of Aveiro*, 3810-193 Aveiro, Portugal.

Докладът е рецензиран.