

Katı Oksit Yakıt Pillerinde Arayüzey Termokimyası

Nuri Solak

İstanbul Teknik Üniversitesi,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
34469, Maslak/İstanbul

solaknu@itu.edu.tr

Özet

Stronsiyum ve magnezyum ile katkılandırılmış lantanyum galet (LSGM) pervoskit yapısındaki bileşik ve gadolinyum ile katkılandırılmış seryumoksit bileşiği orta sıcaklık katı membranlı yakıt pilleri için en fazla gelecek vaadeden malzemeler arasında gösterilmektedir. Uzun süre yüksek performansta çalışacak bir yakıt pili üretmek için elektrot ve elektrolit malzemelerinin tek başlarına kimyasal kararlı olması yeterli değildir, bu malzemelerin servis koşullarında birbirleriyle uyumlu çalışması da en az o kadar önemlidir. Oldukça yeni olan bu iki sistem hakkında deneysel çalışmaların yeterli düzeyde olmaması bunların kullanımında ve yakıt pili dizaynında büyük zorluklara neden olmaktadır. Bu çalışmada heriki malzemenin oksidan ve redükleyici şartlardaki davranışları deneysel ve hesaplamalı olarak incelenerek çalışma şartlarında birbirleri ile uyumlulukları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yakıt pilleri, Termodinamik, Arayüzey, Kimyasal kararlılık.

Abstract

Strontium and magnesium doped lanthanum gallate (LSGM) perovskite-type compounds and doped ceria-based (DC) materials have recently been considered as the most promising solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) applications. In order to build chemically stable fuel cells, not only the thermodynamic stability of the electrolyte and electrodes themselves, but also the reactivity between component materials should be well established. In the present work, the CeO₂/Ni and LaGaO₃/Ni systems have been investigated in air as well as reducing atmospheres in order to simulate the behavior of respective cell electrode compositions during production and at operating conditions.

Keywords: Fuelcells, Thermodynamics, Interface, Chemical stability.

1. GİRİŞ

Günümüzde, katı oksit membranlı yakıt pillerinde elektrolit (membran) malzemesi olarak Yitriya Stabilize Zirkonya (YSZ) kullanılmaktadır. Yüksek iyonik iletkenlik özelliğinden dolayı uzun yıllardır elektrokimyasal uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmakta olan YSZ'in efektif çalışma sıcaklığı 1000°C'dir. Yakıt pil sistemlerinde çalışan bütün bileşenlerin bu çalışma sıcaklığında ve ortam koşullarında kararlı olması ve ayrıca temas halindeki bütün

bileşenlerin kimyasal olarak birbirleriyle uyumlu çalışması başarılı bir yakıt pili uygulaması için ön şarttır. Oldukça yüksek olan bu çalışma sıcaklığı YSZ membranlı katı oksit yakıt pillerinin kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır. Çalışma sıcaklığının düşürülmesi iletkenlikte çok büyük düşüşe neden olurken, elektrolit kalınlığının azaltılması yönündeki çalışmalar da üretim yöntemlerindeki zorluklardan dolayı yeterli olmamaktadır.

Aynı, hatta daha yüksek iletkenliğe daha düşük sıcaklıklarda sahip malzeme arayışı yönündeki çalışmalar yoğun olarak devam etmektedir. Bu çalışmalar neticesinde bulunan iki önemli malzeme sisteminden biri stronsiyum ve magnezyum ile katkılandırılmış perovskit yapısındaki LaGaO_3 bileşiği (LSGM), diğeri ise nadir toprak metal oksitleri ile katkılandırılmış seryumoksit (CeO_2) (DC) sistemidir. Her iki malzemeninde $650\text{-}700^\circ\text{C}$ gibi düşük sıcaklıklarda performansları YSZ'nin 1000°C 'deki performansına yakındır. Bu tip sistemler orta sıcaklık katı oksit yakıt pili olarak adlandırılırken, YSZ sistemi yüksek sıcaklık adını almıştır. Geniş bir kullanım alanı bulmaya başlayan bu yeni iki malzemenin gerek termodinamik özellikleri/kararlılıkları gerekse de çalışma koşulları altında diğer bileşenlerle reaktiviteleri hakkında çok sınırlı bilgi mevcuttur.

Bu bildiriye, orta sıcaklık katı oksit yakıt pillerinde anot, katot ve elektrolit malzemelerinin kendi içlerinde termodinamik kararlılıklarının tespiti ile üretim ve çalışma koşullarında arayüzey davranışlarının incelendiği yürütökmekte olan çalışmanın bir özetinin verilmesi amaçlanmıştır. Çalışma hesaplamalı ve deneysel termodinamik esaslı olup Calphad yaklaşımı kullanılarak modellemeler yapılmış ve deneyler bu sonuçlara göre dizayn edilmiştir. Çalışma sonucunda LSGM ve DC sistemleri için optimum çalışma koşulları ve malzemeler tespit edilmiş, yeni oksit anot, katot malzemeleri geliştirilmiştir. Burada LSGM membran malzemesinin Ni/NiO içeren ortamlardaki arayüzey davranışı örnek olarak deneysel ve hesaplamalı olarak incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA VE HESAPLAMA YÖNTEM DETAYLARI

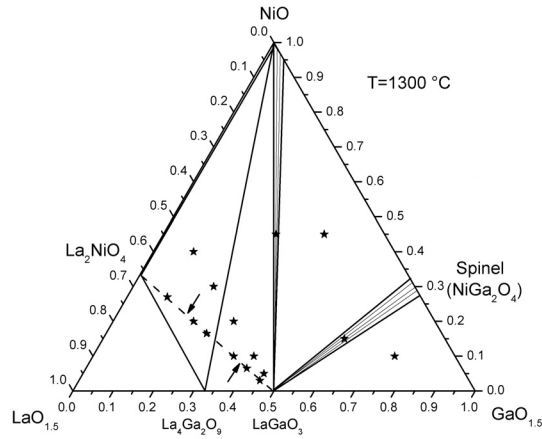
Numuneler klasik seramik toz hazırlama yöntemleri kullanılarak yüksek saflıktaki La_2O_3 (Alfa GmbH, 99.99 %), Ga_2O_3 (Sigma Aldrich, >99.99 %) and NiO (Alfa GmbH, 99.998 %) kimyasallarından hazırlanmıştır. Numuneler istenilen stokiometriyi sağlayacak bileşimlerde tartılıp etilalkol ile süspansiyonu hazırlanmış ve daha sonra zirkonya bilyalar kullanılan gezegen değirmende 6 saat karıştırılarak öğütülmüştür. Bu sürenin sonunda kurutulan tozlardan 15 adet pelet izostatik presten hazırlanmış ve 1300°C 'de kesikli olarak toplam 144

saat ısı işleme tabi tutulmuştur. Ara adımlarda fırın kapatılmış, numuneler fırında soğutulup öğütülmüş ve X-ışınları kırınımı (XRD) tekniği ile faz analizi yapılmıştır. Piklerde herhangi bir değişimin görülmediği üçüncü ısı işleminden sonra (toplam 144 saat) deney tamamlanmıştır. Numuneler XRD, taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılım spektroskopisi (EDS), termal analiz teknikleri (TG/DTA) kullanılarak incelenmiştir.

Hesaplamalı kısımda CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) yaklaşımı esas alınmıştır. sistemler modellenirken kristalografik bilgilerden yola çıkılarak her bir sistem tek bileşenlerden (unary) başlayarak ikili (binary), üçlü (ternary) ve daha yüksek mertebelerde ve izobarik - izotermal kesitler halinde incelenmiştir. İlk modellemelerin ardından seçilen şartlarda kontrol deneyleri yapılarak yüksek mertebelere ekstrapolasyonlar yapılmıştır. Her adım deneysel olarak desteklendikten sonra bir üst adıma geçilmiştir.

3. SONUÇLAR VE İRDELEME

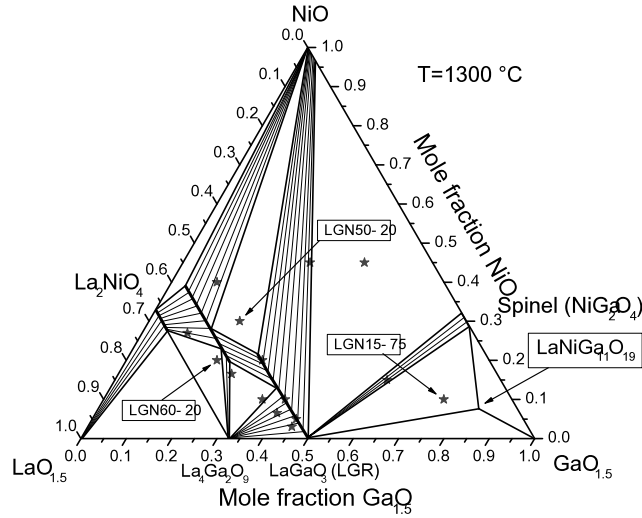
Membran olarak kullanılan LSGM malzemesinin anot ve katot ile kimyasal kararlılığı konusunda ilk çalışma, Hrovat ve arkadaşları [1] tarafından faz dengelerinin incelenmesi şeklinde yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan teknik mevcut çalışmadaki teknik ile aynı olup seçilen bileşimlerde birbirine yakındır.



Şekil 1. La_2O_3 - Ga_2O_3 - NiO denge diyagramı, $1300^\circ C$ izotermal kesit. Kesikli çizgiler Hrovat[1] tarafından deneysel olarak tespit edilen diyagram, oklar bulunan katı çözünürlük sınırlarıdır. Düz çizgiler bu çalışmada hesaplanan diyagramı göstermektedir, kısmen yayınlanmıştır [2].

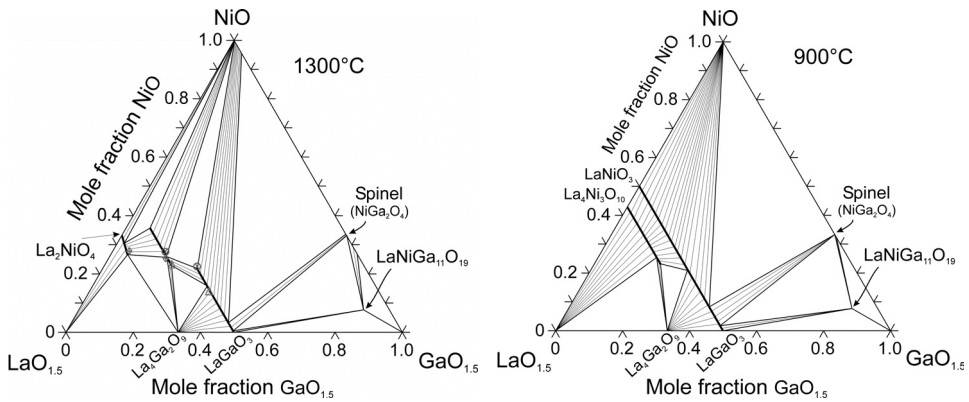
Calphad tekniği kullanılarak yaptığımız ilk hesaplamalarda [2] deneysel bulgularla çelişen sonuçlara ulaşılmıştır. Şekil 1'de heriki sonuç birlikte verilmiştir. Buradan açık olarak görüldüğü üzere membran malzemesi olarak kullanılan LaGaO_3 , deneysel sonuçlara göre [1] La_2NiO_4 bileşiği ile kimyasal olarak kararlı iken, hesaplamalara göre bu iki faz bir araya geldiğinde meydana gelecek kimyasal reaksiyon sonucu $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$ bileşiği oluşacaktır. Bu iki sonuç arasındaki fark son derece büyük olup yüksek performans gösteren La_2NiO_4 bileşiğinin [3] yakıt pillerinde kullanılıp kullanılmayacağını gösterecek en önemli bilgidir. Dolayısıyla sistemin detaylı incelenmesi gereklidir.

Şekil 1 üzerinde yıldızlarla gösterilen bileşimlerde numuneler hazırlanmıştır. Bu bileşimler belirtildiği gibi literatürdeki deneysel çalışmada kullanılan bileşimlere son derece yakın seçilmiş olmasına karşın, bulunan faz dengeleri tamamen farklıdır. Bu farkın temel nedeninin, literatürdeki çalışmada dengeye ulaşmadan değerlendirmenin yapılmasından kaynaklandığını düşünmekteyiz. Yapılan bu çalışma göstermiştir ki sistemde termodinamik dengeye ulaşmak için uzun süreli ısı işlemlerin yapılması ve ara adımlarda öğütme ve tekrar peletmenin uygulanması şarttır. İlk iki ısı işleminden sonra XRD sonuçlarında pikler kayda değer kaymalar tespit edilmiştir. Galyumoksitçe zengin kısımda yapılan ilk ısı işlemlerde Ga_2O_3 piklerinin yanında yeni pikler tespit edilmiştir. Hrovat [1] bu pikleri değerlendirmeye katmayarak sadece Ga_2O_3 , LaGaO_3 ve spinal fazlarının dengede olduğunu rapor etmiştir ancak bizim çalışmamızda ikinci ve üçüncü ısı işlemler neticesinde Ga_2O_3 piklerinin tamamen kaybolduğu ve yeni bir yapının oluştuğu görülmüştür. Daha önce literatürde tanımlanmayan bu faz $P6_3/mmc$ yapısında ve $a=5.79\text{Å}$, $c=22.61\text{Å}$ kafes parametrelerine sahip $\text{LaNiGa}_{11}\text{O}_{19}$ bileşiğidir. Bu bileşiğin yanında literatürde belirtilmeyen yeni katı çözelti oluşumları tespit edilmiştir. LaGaO_3 ve LaNiO_3 arasında Ni^{3+} ve Ga^{3+} iyonları arasında bir yer değiştirme reaksiyonu sonucunda çok geniş bir aralıkta çözünürlük bulunmuştur. Buradan membran malzemesi LSGM, Ni ve NiO içeren ortamlarda reaksiyona gireceği doğrudan görülmektedir. Bunun yanında La_2NiO_4 içerisinde de Ga^{3+} çözünürlüğü görülmektedir ve LSGM ile La_2NiO_4 arasında doğrudan bir temas yoktur. Diğer bir ifade ile bu iki malzeme birlikte kullanıldıklarında reaksiyona gireceklerdir. Bu çalışmada bulunan bir diğer ilginç sonuç $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ fazının kararlı olmasıdır. Bu faz teorik olarak çok daha düşük sıcaklıklarda termal bozunma ile diğer La-Ni-O sistem bileşiklerine ayrışmalıdır ancak Ga^{3+} iyonlarının varlığında kararlılığını korumuş ve $\text{La}_4(\text{Ni,Ga})_3\text{O}_{10}$ şeklinde stabilize olarak 1300°C 'de yapılan ısı işlem sonrasında parçalanmadan kalmıştır. Şekil 2'de yapılan deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen faz diyagramı verilmiştir.



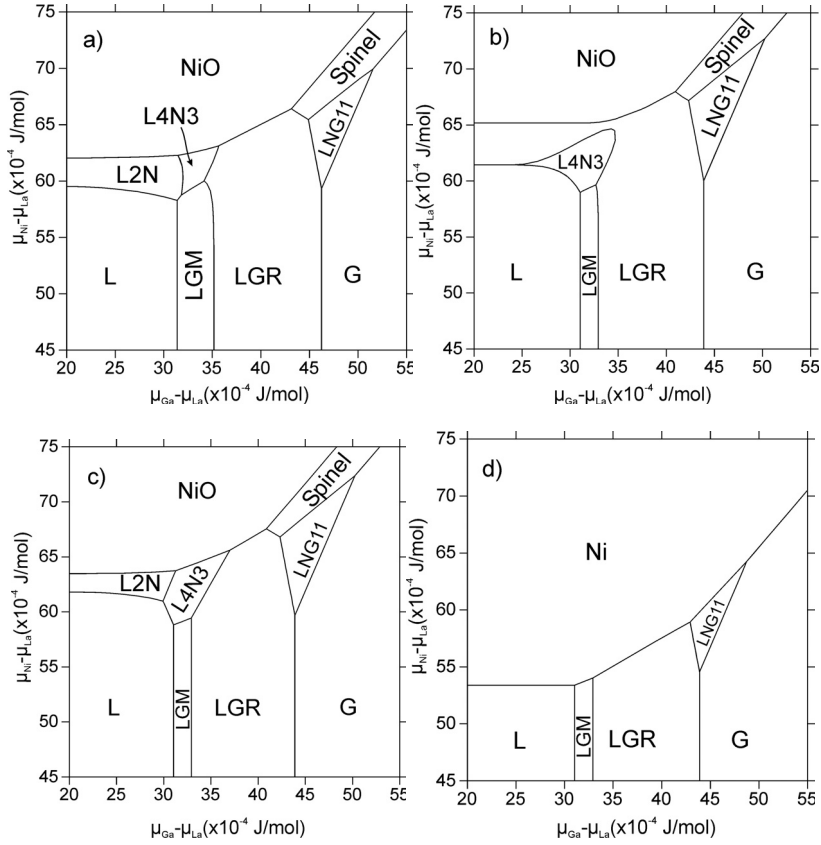
Şekil 2. Deneysel $LaO_{1.5}-GaO_{1.5}-NiO$ izobarik faz diyagramı ($1300^{\circ}C$ izotermal kesit)

Deneysel diyagramdan yararlanarak faz hesaplama sonucu elde edilen denge diyagramı modifiye edilmiştir. Model geliştirilerek katı çözeltiler eklenmiş ve çözünürlük sınırları optimize edilmiştir. Yeni hesaplamalar sonucu çizilen faz diyagramı Şekil 3'te verilmiştir. $1300^{\circ}C$ izotermal kesitinde ayrıca deneylerden elde edilen bileşimler gösterilmiştir. Hesaplamalar ile deneysel sonuçlar arasında paralellik söz konusudur. Ayrıca literatürde ilk defa $900^{\circ}C$ izotermal kesiti hesaplanmıştır. Sonuç olarak $LaGaO_3$ ile $LaNiO_3$ bileşikleri arasında tam çözünürlük bulunmuştur.



Şekil 3. Hesaplamalı $LaO_{1.5}-GaO_{1.5}-NiO$ izobarik faz diyagramı (1300 ve $900^{\circ}C$ izotermal kesit), semboller deneysel olarak tespit edilen bileşimleri göstermektedir.

Kimyasal potansiyel diyagramları üzerinden reaksiyonların ve kararlılıkların görülmesi daha kolay olacağı için üretim ve çalışma şartlarını simüle eden diyagramlar Şekil 4'te çizilmiştir. Verilen şartlarda, diyagram üzerinde görülen fazlar kararlıdır, buna ilave olarak birbiri ile doğrudan temas halinde olan fazların kimyasal kararlı olduklarını söylemek mümkündür.



Şekil 4. La-Ga-Ni-O sisteminin hesaplanmış kimyasal potansiyel diyagramları (a) Üretim şartları (1300 °C, $P_{O_2}=0.209$ bar), (b) katot çalışma şartları (700°C, $P_{O_2}=1$ bar), (c) redüktif ortam (700°C, $P_{O_2}=10^{-10}$ bar) ve (d) anot tarafı (700°C, $P_{O_2}=10^{-21}$ bar). L: La_2O_3 , G: Ga_2O_3 , LGM: $La_4Ga_2O_9$, LGR: $La(Ga,Ni)O_3$, L4N3: $La_4(Ni,Ga)_3O_{10}$, L2N: $La_2(Ni,Ga)O_4$, LNG11: $LaNiGa_{11}O_{19}$.

Üretim şartları şekil 4-a'da hesaplanmıştır, buna göre La_2NiO_4 fazı ile $LaGaO_3$ arasında doğrudan temas bulunmamaktadır. Bunun anlamı eğer La_2NiO_4 yakıt pillerinde $LaGaO_3$ ile herhangi bir şekilde temas halinde bulunursa bu iki bileşik reaksiyona girecek ve bu iki oksitin arayüzeylerinde denge fazı olan $La_4Ga_2O_9$ ve/veya $La_4Ni_3O_{10}$ oluşacaktır. Şekil 4-b

katodik şartları göstermektedir. Buna göre 700°C de LaGaO₃ ile LaNiO₃ fazları arasında tam bir katı çözelti oluşumu öngörülmektedir. Şekil 4-c ve d ise redüktif şartları yani anodik şartları göstermektedir. Buna göre çok redüktif şartlarda NiO, metalik Ni'e indirgense dahi LaGaO₃ ile birlikte kullanılabilir ancak bir miktar Ni-Ga yerdeğiştirmesi reaksiyonu kaçınılmazdır.

4. SONUÇ

Deneysel ve hesaplamalı olarak LaO_{1.5}-GaO_{1.5}-NiO faz diyagramı çıkarılmış ve diyagram üzerinden LSGM membran malzemesinin katot ve anot olarak kullanılması planlanan malzemelerle etkileşimi değerlendirilmiştir. Hesaplanan kimyasal potansiyel diyagramları üzerinden bileşenlerin birbirleri ile kimyasal uyumluluklarının öngörüsünü yapmak ve uygun şartları belirlemek mümkündür. Sonuç olarak, Ni veya NiO içeren ortamlarda LSGM ile reaksiyon eğiliminin fazla olduğu belirlenmiştir. Anot olarak Ni-LSGM sermetlerinin kullanılması mümkün görülmemiştir. Diğer taraftan katot olarak kullanılması düşünülen La₂NiO₄ ile membran malzemesi LaGaO₃ arasında da reaksiyon olacağı açıktır, dolayısıyla doğrudan kullanılması mümkün görülmemektedir. Elektrokimyasal performansı bilinmemekle birlikte LSGM membran malzemesinin La₄Ni₃O₁₀ ile kimyasal kararlı olduğu görülmüştür, katot olarak kullanımı kimyasal açıdan mümkündür.

5. KAYNAKLAR

1. M. Hrovat, S. Bernik, J. Holc, Z. Samardžija, *J. Mater. Res.* **1999**, 14, 2351- 2354
2. M. Zinkevich, S. Geupel, N.Solak, F. Aldinger, "Phase Diagrams and Thermodynamics of Materials for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *6th European SOFC-Forum*, 28 June-2 July **2004**, Lucerne, Switzerland, pp. 1476-1485
3. N. Velinov, N. Brashkova, V. Kuzhukharov, "Synthesis and Functional Properties of La₂NiO₄ as Cathode Material for SOFCs" *6th European SOFC- Forum*, 28 June-2 July **2004**, Lucerne, Switzerland, pp. 1322-1329

