

VGRAJEVANJE PLATINE V KOMPOZIT NiO-YSZ INCORPORATION OF PLATINUM IN NiO-YSZ COMPOSITE

Klementina Zupan, Marjan Marinšek, Stane Pejovnik, Klavdija Pucelj

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija
klementina.zupan@fkkt.uni-lj.si

Prejem rokopisa – received: 2004-09-27; sprejem za objavo – accepted for publication: 2005-09-12

V visokotemperaturnih gorivnih celicah za izdelavo anode največ uporabljajo kompozit kovinskega niklja na katalizatorskem nosilcu iz cirkonijevega dioksida, stabiliziranega z irijevim oksidom (kermet Ni-YSZ). Na anodi poleg zelenih reakcij reforminga in oksidacije goriva potekajo še druge reakcije. Ena od teh, ki zmanjšujejo učinkovitost celice, je odlaganje ogljika ali poogljichenje. Izboljšanje odpornosti anode na osnovi Ni-YSZ do poogljichenja lahko dosežemo z majhnimi dodatki plemenite kovine iz platinske skupine (Ru in Pt). Ti dodatki (do 1 %) povečajo reakcijsko aktivnost anode ter zavirajo proces poogljichenja, ki lahko poteka pri parnem reformingu metana. Kompozitni material na osnovi Ni-YSZ smo pripravili po metodi zgorevalne sinteze. Pripravljeni kermet Ni-YSZ je vseboval prostorninski delež niklja 40 % niklja. Kompozitni material smo modificirali z dodatkom heksakloroplatinske kisline. Platino smo v kompozit vnašali na dva načina. Pri prvem smo produkt zgorevalne sinteze impregnirali po metodi začetne vlažnosti, pri drugem načinu pa smo raztopino heksakloroplatinske kisline pred zgorevalno sintezo dodali v reakcijsko raztopino. Lastnosti kompozitov smo ugotavljali s termično analizo, rentgensko praškovno analizo, segrevalno in optično mikroskopijo, porazdelitev platine v kompozitu pa s SEM-analizo.

Ključne besede: NiO-YSZ, platina, impregnacija, zgorevalna sinteza

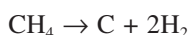
Ni-YSZ cermet anode (nickel in the yttrium stabilized zirconia framework) is the most commonly employed anode in the establishment of SOFC stack. Internal reforming of various kinds of hydrocarbon fuels with steam on the anode site followed by oxidation of fuel is often accompanied with carbon deposition. Deposited carbon can block the active sites of the anode, leading to the deactivation and loss of cell performance. Promotion of the reforming and suppression of coke deposition may be achieved by small additions (1 %) of noble metals like Ru and Pt.

Ni-YSZ cermets were prepared by the citrate-nitrate combustion route. The volume fraction of nickel content in the final Ni-YSZ cermet was 40 %. Composite was modified by chloroplatinic acid addition. Platinum was introduced into cermet in two ways. In the first case composite was impregnated with an aqueous solution of chloroplatinic acid by incipient wetness technique. In the second case aqueous solution of chloroplatinic acid was added to reaction mixture of metal nitrates and citric acid prior to the combustion. Cermets were analyzed by thermal analysis, X-ray powder diffraction, heating and optical microscopy while platinum distribution in the composite was followed by SEM analysis.

Key words: NiO-YSZ, platinum, impregnation, combustion synthesis

1 UVOD

Kompozit niklja na katalizatorskem nosilcu iz YSZ uporabljamo za izdelavo anode v visokotemperaturnih gorivnih celicah zaradi njegove visoke katalitske aktivnosti za reforming in kasnejšo oksidacijo goriva. Na anodi lahko poleg omenjenih zelenih reakcij potekajo še druge. Ena od teh, ki zmanjšujejo učinkovitost celice, je odlaganje ogljika ali poogljichenje. To je stranska reakcija pri predelavi ogljikovodikov. Izločanje elementarnega ogljika na površini katalizatorja preprečuje dostop plinov do katalizatorja in zmanjšuje izkoristek procesa. Izločanje ogljika poteka po reakciji¹:



Izboljšanje lastnosti anode na osnovi Ni-YSZ lahko dosežemo z majhnimi dodatki plemenite kovine iz platinske skupine (Ru in Pt). Ti dodatki (do 1 %) povečajo reakcijsko aktivnost anode za absorpcijo goriva ter zavirajo proces poogljichenja z zaviranjem nastanka C-C-vezi.

Platina izboljšuje obstojnost elektrokatalizatorjev, vendar je pomembno tudi, kako je v njih porazdeljena. Zato smo se pri delu najprej osredotočili na izbiro načina

za vnos platine v kompozit na osnovi Ni-YSZ, ki smo ga pripravili z zgorevalno sintezo. Preizkusili smo dva načina vnosa platine v material. Pri prvem načinu smo produkt zgorevalne sinteze impregnirali z raztopino heksakloroplatinske kisline po metodi začetne vlažnosti², pri drugem pa smo omenjeno raztopino dodali reakcijski raztopini za pripravo gela za zgorevalno sintezo. Pri metodi začetne vlažnosti impregniramo kompozit z enakim volumnom raztopine, kot je volumen por v nasutem materialu, in s termično obdelavo odstartimo topilo.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Anodni material smo pripravili z zgorevalno sintezo iz citratno-nitratnih začetnih snovi. Reakcijske zmesi smo pripravili tako, da smo ustrezne kovinske nitraste raztopili v minimalni količini vode ter dodali vodno raztopino citronske kisline. Molsko razmerje med citronsko kislino in nitratnimi ioni je bilo 0,18. Reakcijsko zmes smo prenesli v 500-mililitrsko bučko ter jo sušili pri temperaturi 60 °C in nižjem tlaku (vodna črpalka 2,7 kPa) Po sušenju smo citratno-nitratni gel oblikovali v tableto (17 MPa, $\Phi = 8$ mm). Gel smo točkovno vžgali z

miniaturnim gorilnikom. Po sintezi smo produkt mokro mleli 3 h v ahatnem planetarnem mlinu. Sestave in reakcijski pogoji pri zgorevalnih sintezah vseh vzorcev so navedeni v **tabeli 1**.

Tabela 1: Oznake vzorcev ter načini vnosa platine v kompozit

Table 1: Samples notation and platinum introduction into the composite

Oznaka vzorca	Način vnosa platine	Dodatek platine glede na končni produkt (%)
A	Brez dodatka platine	0
B	Impregnacija NiO-YSZ po sintezi z metodo začetne vlažnosti- z več raztopine	1
B*	Impregnacija NiO-YSZ po sintezi z metodo začetne vlažnosti- z manj raztopine	1
C	Dodatek raztopine H_2PtCl_6 v reakcijsko raztopino za zgorevalno sintezo	1
D	Dodatek raztopine H_2PtCl_6 v reakcijsko raztopino za zgorevalno sintezo	5

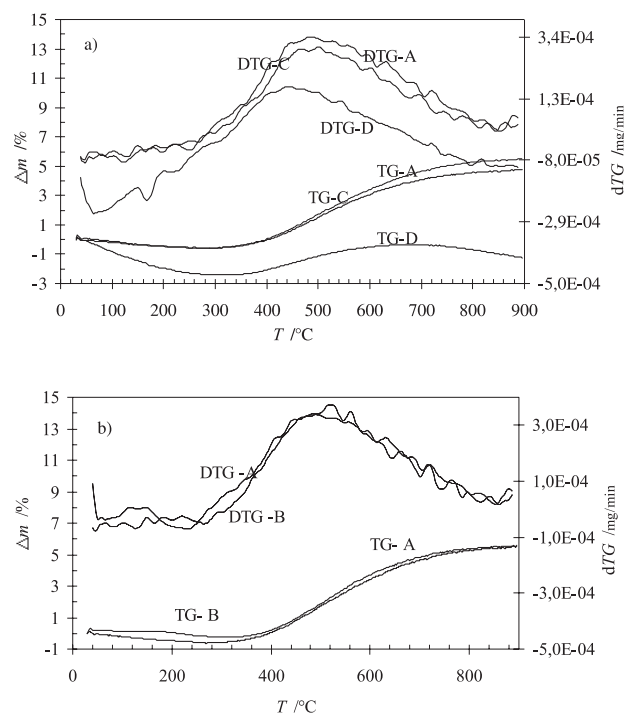
Kompozitni material smo modificirali z dodatkom heksakloroplatinske kisline. Platino smo v kompozit vnašali na dva načina. Pri prvem smo produkt zgorevalne sinteze impregnirali po metodi začetne vlažnosti. Pri mletem produktu smo ugotovili nasipno gostoto ter mu dodali toliko razredčene raztopine heksakloroplatinske (IV) kisline znane koncentracije platine (18,7 g/L), kolikor je bil volumen por v nasutem materialu. S tem naj bi zagotovili čim boljše porazdelitev platine po kompozitu. Impregnirani material smo za 30 min izpostavili ultrazvočnemu valovanju ter 3 h sušili pri temperaturi 120 °C v komornem sušilniku. Vzorec smo nato 1 h kalcinirali pri temperaturi 900 °C. Pri drugem načinu pa smo raztopino heksakloroplatinske kisline pred zgorevalno sintezo dodali v reakcijsko raztopino. Dodatek heksakloroplatinske kisline v reakcijskem gelu je bil tolikšen, da smo v kompozitu dosegli vsebnost platine 1,0 % oziroma 5,0 %.

Lastnosti kompozitov smo spremljali s termično analizo s termoanalizatorjem Mettler 3000. Rentgensko praškovo analizo vzorcev smo izvedli z difraktometrom tipa D4 ENDEAVOR X-ray Diffractometer (Bruker). Segrevalne krivulje vzorcev smo posneli z mikroskopom LEITZ WETZLAR. Prah zmletih produktov sinteze smo stiskali s tlakom 70 MPa ter jih sintrali na zraku v silnični cevni peči. Hitrost segrevanja je bila 10 K min⁻¹, temperatura sintranja je bila 1400 °C, čas pa 3 h. Po sintranju smo vzorce brusili in polirali, opazovali z optičnim mikroskopom LEITZ ter slike zajeli z digitalnim fotoaparatom Canon EOS-D30. Redukcija vzorcev po brušenju in poliranju je potekala 1 h v cevni peči v atmosferi argona s prostorninskim deležem vodika 4 %. Pretok plina je bil 30 L/h. Po redukciji smo vzorce zopet opazovali z optičnim mikroskopom. Morfologijo polirane površine vzorcev pred redukcijo in po njej smo spremljali z vrstičnim elektronskim mikroskopom JEOL

T300 in JEOL 5800 (na IJS, Oddelek za keramiko), kjer smo opravili tudi EDS-analize.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

Zreagirano produkta smo spremljali s TG/DTG-analizo. Termično analizo vzorcev po zgorevalni sintezi z različno vsebnostjo platine prikazuje diagram na **sliki 1a**. Vsi vzorci v temperaturnem intervalu od 30 °C do 290 °C izgubljajo maso. Pri vzorcih A in C je ta izguba med 0,6 % in 0,7 %, medtem ko vzorec D v tem temperaturnem intervalu izgubi 2,4 % svoje mase, kar je verjetno posledica večjega dodatka heksakloroplatinske kisline. Vzorca A (brez dodatka Pt) in C (1 % Pt) imata zelo podoben potek krivulj termičnih analiz. Prirastka mase v temperaturnem intervalu od 290 °C do 900 °C, ki smo ju opazili pri vzorcih A in C, sta 6,1 in 5,4 %. Vzorcju D narašča masa le v intervalu od 290 °C do 680 °C (2 %), potem pa le-ta do 900 °C izgubi 0,9 % mase. Večja vsebnost platine v vzorcju močno vpliva na potek termične analize. Porast mase pri vzorcih po zgorevalni sintezi povezujemo z oksidacijo kovinskega niklja v produktu³. Nikelj v vzorcih je v nadaljevanju potrdila tudi rentgenska analiza. Sklepamo, da je vzorec D, pri katerem smo dodali največ heksakloroplatinske kisline, manj zreagirana kot drugi vzorci, ker se je del toplote zgorevalne reakcije porabil za endotermni razpad heksakloroplatinske kisline. Predvidevamo, da je porast mase tega vzorca manjši kot pri drugih vzorcih, ker v vzorcju D hkrati z oksidacijo niklja poteka razpad



Slika 1: TG- in DTG-analize : a) vzorcev v zraku A, C in D in b) vzorcev A in B v zraku

Figure 1: TG/DTG curves of a) samples A, C and D and b) samples A and B in air

organskega ostanka v produktu. **Slika 1b** primerja TG/DTG-analize vzorcev A in B po postopku impregnacije (po sušenju pri temperaturi 120 °C). Termične karakteristike vzorca B kažejo, da le-ta do temperature 290 °C izgubi 0,6 % svoje mase, v temperaturnem intervalu med 290 °C in 900 °C pa pridobi 6,1 % mase.

Tabela 2: Parametri sintranja, določeni iz segrevalnih krivulj, ter podatki o vzorcih pred sintranjem in po njem

Table 2: Sintering parameters from the sintering curves and samples data before and after sintering

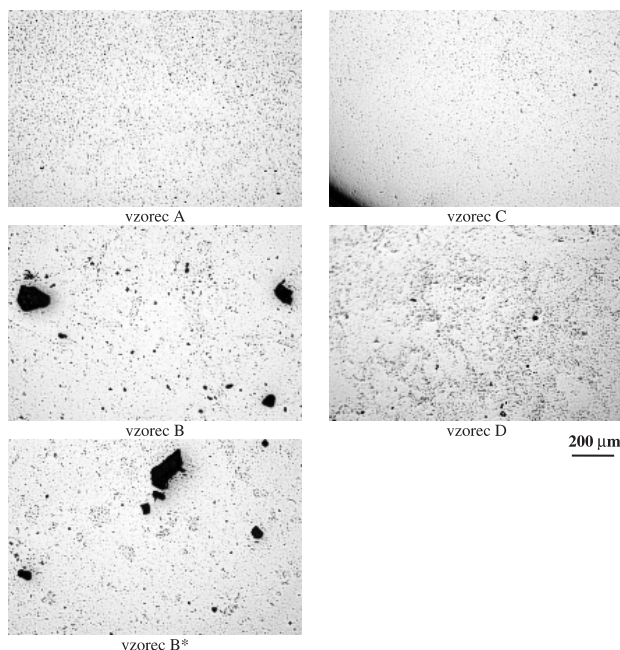
Vzorec	$T_{zač.}$	$T_{sin.}$	$\rho_{zel.}$ (g/cm ³)	$\rho_{sint.}$ (g/cm ³)	$\Delta L/L$ %	$\Delta h/h$ %	$\Delta d/d$ %
A	980	1390	2,65	6,02	22,1	22,8	23,2
B	960	1380	2,72	5,53	25,2	24,7	24,2
C	940	1380	2,68	6,16	22,6	23,2	23,7
D	920	1420	2,68	5,98	25,2	21,0	23,6

Z določitvijo parametrov sintranja smo ugotovili, da se med sintranjem najbolj krči vzorec B, ki smo ga v procesu priprave po impregnaciji s heksakloroplatinsko kislino sušili v sušilniku in nato kalcinirali pri 900 °C. Hkrati ima vzorec B najnižjo gostoto po sintranju, kar je v nasprotju z relativno velikim skrčkom (25 %). V tem primeru lahko razlog za relativno nizko gostoto najdemo v mikrostrukturi, ki kaže na večjo poroznost impregniranih vzorcev. Pri postopkih termične obdelave (sušenje, kalcinacija) je izhlapela voda, potekel pa naj bi tudi razpad heksakloroplatinske kisline do platine⁴, zato se impregnirani vzorec med sintranjem vede podobno kot drugi vzorci. Vzorec D, ki vsebuje največ platine, se je med sintranjem skrčil bolj kot vzorca C in A, kar po drugi strani kaže, da razpad heksakloroplatinske kisline

med zgorevalno sintezo ne poteče v celoti. Vsebnost platine v kompozitu naj bi bila tolikšna, da ne bi bistveno zvišala temperature sintranja, zato smo posneli krivulje sintranja ter iz njih pri 2/3 maksimalnega skrčka določili temperature sintranja vzorcev (**Tabela 2**). Pri vzorcu s 5-odstotnim dodatkom platine temperatura sintranja naraste za 30 °C glede na vzorec, ki ne vsebuje platine. Pri vzorcih z 1-odstotnim dodatkom platine pa so temperature sintranja za 10 °C nižje kot pri vzorcu brez platine. Temperatura začetka krčenja se z naraščanjem deleža platine v vzorcih znižuje. Tako predhodno krčenje vzorca je lahko posledica razpada organskega ostanka ali heksakloroplatinske kisline.

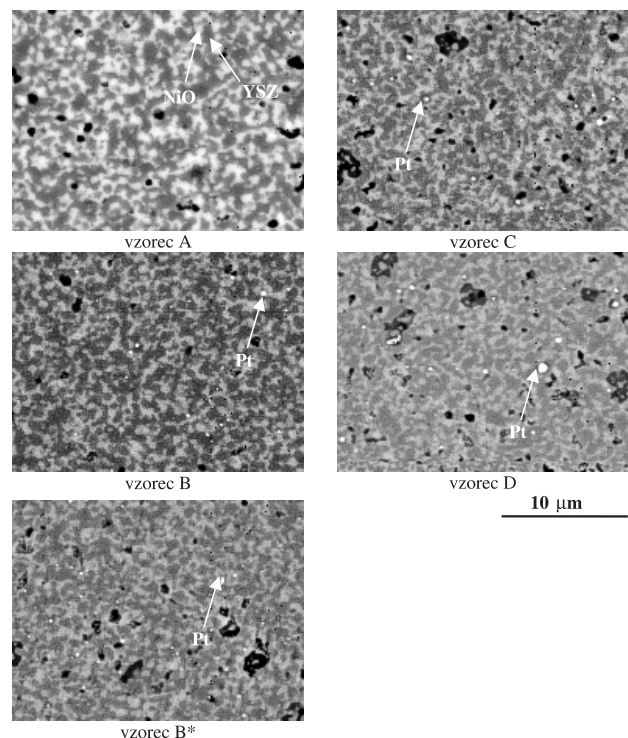
Vzorci, ki so bili 3 h sintrani pri 1400 °C in pripravljeni za metalografsko analizo, smo opazovali z optičnim mikroskopom (**Slika 2**). Opazovali smo predvsem razlike v poroznosti in porazdelitvi por v vzorcih. Primerjava mikrostruktur vseh vzorcev po sintranju je pokazala, da 1-odstotni dodatek platine v reakcijsko raztopino ne vpliva bistveno na poroznost, pri 5-odstotnem dodatku platine pa delež por naraste v primerjavi z vzorcem brez platine. Prav tako so pri vzorcu D (5 % Pt) večje pore kot pri vzorcih A in C ter področja z večjo gostoto (aglomerati). V impregniranih vzorcih B in B*, so nasprotno od drugih vzorcev zelo velike pore (okoli 100 μm), ki so nastale kot posledica dodatne termične obdelave impregniranih vzorcev.

Z rentgensko strukturno analizo vzorcev B (po impregnaciji in sušenju), C in D (po zgorevalni sintezi)



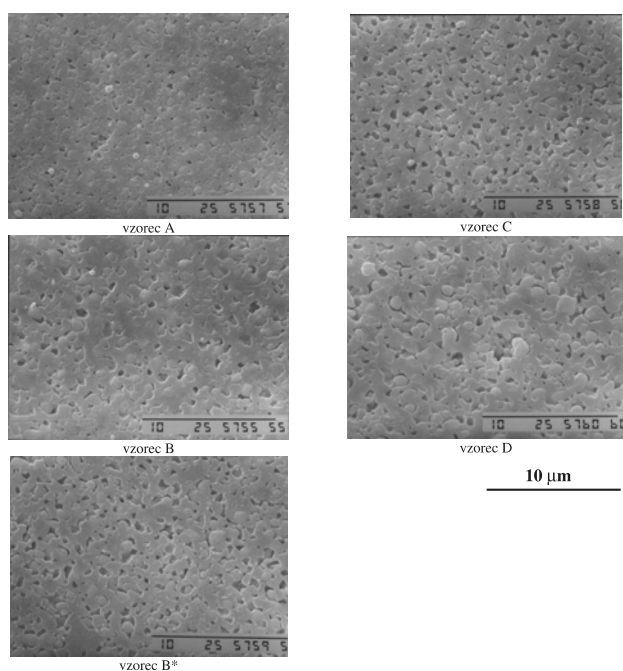
Slika 2: Mikroporoznost vzorcev po sintranju (1400 °C, 3 h) povečava 54-kratna

Figure 2: Microporosity of samples after sintering at 1400 °C for 3 h



Slika 3: Mikrostruktura vzorcev po sintranju (SEM BEI)

Figure 3: SEM micrographs of polished samples after sintering (BEI)
Črno: pore; Temno siva faza: YS; Svetlo siva faza: NiO; Bele pike: Pt



Slika 4: Posnetki vzorcev po redukciji

Figure 4: SEM micrographs of samples after reduction

kljub prisotnosti platine v vzorcu le-te nismo identificirali. Razlog za to je lahko majhna koncentracija ali zelo fina porazdelitev platine v vzorcu. Glede na termograme nekaterih vzorcev je mogoče tudi, da se platina v vzorcu po sintezi vsaj delno nahaja kot intermediat (PtCl_4), ki pa jo zaradi slabše kristaliziranosti vzorcev zopet težko identificiramo⁴. V vseh vzorcih je glede na rezultate rentgenske strukturne analize takoj po sintezi prisoten kovinski nikelj, kar potrjuje rezultate predhodnih analiz vzorcev, sintetiziranih z različno vsebnostjo citronske kisline³. Po kalcinaciji pri 1000 °C v vzorcih ni več kovinskega niklja, ker se le-ta v zraku pretvori v nikljev oksid. Po žganju pri 1400 °C se je stopnja kristalinične urejenosti vseh vzorcev pričakovano povečala. Rentgenogram vzorca D, ki vsebuje največ platine (5 %), po žganju pri temperaturi 1400 °C razkrije uklonske maksimume, ki nakazujejo prisotnost platine.

Slika 3 prikazuje posnetke vseh vzorcev po sintranju (1400 °C, 3 h), pri 5000-kratni povečavi. Med sintranjem se je material zgostil, področja posameznih faz pa so rastla. Velikost področij posameznih faz je odvisna od temperature termične obdelave pred sintranjem in med njim. Porazdelitev faz v vzorcih smo spremljali z analizo odbitih elektronov (BEI). Črna področja so pore, temnosiva pa po elektronski mikroanalizi ustrezajo YSZ, svetlosiva so nikljev oksid. V vseh vzorcih, razen v vzorcu A, smo opazili svetle otočke, ki po EDS-analizi ustrezajo platini. Pore so pri vzorcu C bolj enakomerno porazdeljene kot pri drugih vzorcih in so velike od 0,4 μm do 0,7 μm. Svetla mesta, ki pripadajo platini, so pri vzorcih B, B* in C podobne velikosti od 0,2 μm do 0,7 μm. Pri vzorcu D so ta področja večja od 0,2 μm do 1,3

μm. Najbolj enakomerno porazdelitev platine smo opazili pri vzorcu B*. Slike sintranih vzorcev pokažejo, da sta v vseh primerih NiO- in YSZ-fazi zvezni, kar je bistvenega pomena za uporabo materialov iz prahov za pripravo SOFC-anod.

Če se delci ene komponente kompozitnega materiala med procesom sintranja ne povežejo, se lahko mikrostruktura anodnega kompozita spreminja pri delovnih temperaturah celice. To se zgodi, če so temperature žganja prenizke, posledično pa so nizke tudi gostote. Previsoke temperature sintranja lahko vodijo do mikrostrukture, ki ima premalo por ali pa ima prevelika področja posameznih faz^{5,6}. Produkta po redukciji smo si ogledali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (**Slika 4**). Primerjava slik 3 in 4 pokaže, da se poroznost materiala bistveno poveča med redukcijo NiO do Ni. Pri vzorcu A je porazdelitev faz enakomerna, nikljeva zrna so majhna, vendar pa je v kompozitu premalo por, ki bi zagotavljale večjo aktivnost elektrokatalizatorja ter dostop plina do aktivnih mest. Enakomerno porazdelitev por ter manjša zrna niklja ima vzorec C z 1 % platine. Ustrezno mikrostrukturo ima tudi vzorec B*, le da so v tem primeru zrna niklja malo večja kot pri vzorcu C.

Vzorca B in D imata malo por, področja nosilne faze katalizatorja (YSZ) so večja (do 10 μm), večja kot v drugih vzorcih pa so tudi nikljeva zrna. Velikost nikljevih zrn se giblje od 0,6 μm do 2 μm. Večjo gostoto pri vzorcu B lahko pripišemo večjemu volumnu vodne raztopine za impregnacijo, ki vpliva na nastanek aglomeratov. Pri vzorcu D gre verjetno za vpliv večjega dodatka heksakloroplatinske kisline (dodatek 8,6 mL, 10 g platine na liter), kot pri vzorcih A (brez dodatka) in C (dodatek 0,9 ml, 18,7 g platine na liter). Večji dodatek platine lahko vpliva tudi na rast nikljevih zrn. V mikrostrukturi vzorcev po redukciji nismo opazili zrn platine.

4 SKLEP

Anodni material smo pripravili z zgorevalno sintezo iz citratno nitratnih gelov ter ga modificirali z dodatkom platine. To smo dodali v reakcijsko raztopino pred zgorevalno sintezo ali pa smo produkt zgorevalne sinteze impregnirali s tehniko začetne vlažnosti. Platino smo dodajali kot heksakloroplatinsko kislino. Dodatki raztopin heksakloroplatinske kisline ustrezajo 1,0 % in 5,0 % platine v končnem kompozitu.

Platina vpliva na zreaganost vzorca po zgorevalni sintezi. Vzorec D s 5 % Pt je manj zreagan, kar se kaže v manjšem porastu mase v temperaturnem intervalu od 300 °C do 900 °C kot pri drugih vzorcih. V tem temperaturnem intervalu poteka oksidacija kovinskega niklja hkrati z razpadom organskega ostanka v produktu. Termične lastnosti vzorca po impregnaciji in sušenju se ne razlikujejo od tistih brez platine.

Z rentgensko strukturno analizo smo v vseh vzorcih po sintezi ugotovili NiO, YSZ ter Ni. Platine v vzorcih

po sintezi ali impregnaciji s to metodo nismo mogli določiti. Uklonske maksimume rentgenskih žarkov, ki nakazujejo prisotnost platine, smo po žganju pri 1400 °C opazili le v vzorcu D, ki je vseboval 5 % platine. Porazdelitev faz v vzorcih smo spremljali z analizo odbitih elektronov (BEI). V vseh vzorcih, ki so vsebovali platino, smo po sintranju pri 1400 °C opazili svetle otočke, ki po EDS-analizi ustrezajo platini.

Primerjava mikrostruktur vzorcev po sintranju (povečava 54-kratna) je pokazala, da 1 % dodatka platine v reakcijsko raztopino bistveno ne vpliva na poroznost, njen delež pa naraste pri 5 % dodatka platine. Pri impregniranih vzorcih je močno narasel delež velikih por.

Primerjava mikrostruktur vzorcev po redukciji pokaže, da so v vzorcu C, ki vsebuje 1 % platine, ki smo jo dodali že v reakcijsko raztopino za zgorevalno sintezo, pore najbolj enakomerno porazdeljene, zrna niklja pa so najmanjša.

5 LITERATURA

- ¹ T. Takeguchi, R. Kikuchi, T. Yano, K. Eguchi, K. Murata, Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH₄ and electrochemical activity as SOFC anode, *Catalysis Today*, 84 (2003), 217–222
- ² K. Persson, P.O. Thevenin, K. Jansson, J. Agrell, S. G. Jaras, L. J. Pettersson, *Preparation of alumina-supported palladium catalysts for complete oxidation of methane*, *Applied Catalysis A: General*, 249 (2003), 165–174
- ³ M. Marinšek, K. Zupan, J. Maček, *Ni-YSZ cermet anodes prepared by citrate/nitrate combustion synthesis*, *Jurnal of Power Sources*, 106 (2002), 178–188
- ⁴ J. O. Hernandez and E. A. Choren, *Thermal stability of some platinum complexes*, *Thermochimica Acta*, 71 (1983), 265–272
- ⁵ M. Marinšek, J. Maček: Primerjava različnih metod priprave kompozitnih materialov Ni-YSZ za visokotemperaturne gorivne celice, *Mater. tehnol.*, 36 (2002), 221–223
- ⁶ T. Setogushi, K. Okamoto, K. Eguchi, and H. Arai, *Effect of Anode Material and Fuel on Anodic reaction of Solid Oxide Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc.*, 139 (1992), 2875–80