



POLITECHNIKA GDAŃSKA

WYDZIAŁ FIZYKI TECHNICZNEJ I MATEMATYKI STOSOWANEJ

KATEDRA FIZYKI CIAŁA STAŁEGO

ROZPRAWA DOKTORSKA

BADANIE MODYFIKOWANYCH  
STRUKTUR  $\text{SrTiO}_3$  POD  
WZGLĘDEM MOŻLIWOŚCI  
WYKORZYSTANIA JAKO  
ANODY W TLENKOWYCH  
OGNIWACH PALIWOWYCH

AUTOR: MGR INŻ. JAKUB KARCZEWSKI

PROMOTOR: DR HAB. INŻ. BOGUSŁAW KUSZ, PROF. NADZW. PG

GDAŃSK 2011

Chciałbym złożyć serdeczne podziękowania:

Promotorowi niniejszej pracy, panu profesorowi Bogusławowi Kuszowi, za inspirację, cierpliwość oraz pomoc naukową zarówno podczas przygotowywania tej rozprawy, jak i podczas całych moich dotychczasowych studiów.

Pani dr hab inż. Marii Gadzie oraz panu dr hab. inż. Piotrowi Jasińskiemu, za merytoryczne wsparcie oraz cenne wskazówki.

Mgr inż. Beacie Bochentyn i mgr inż. Sebastianowi Molinowi za wspólny trud prowadzenia badań naukowych.

Mgr inż. Katarzynie Gduli-Kasicy, mgr inż. Aleksandrze Mielewczyk-Gryń, mgr Witoldowi Lizakowi oraz mgr Krystynie Szaniawskiej za wszelką okazaną pomoc.

Wszystkim współpracownikom z Katedry Fizyki Ciała Stałego.

Mojej kochanej żonie Agacie za wsparcie i wyrozumiałość.

---

Wykaz symboli i skrótów	5
Spis rysunków	8
Spis tabel	12
1. Wstęp	13
1.1. Ogniwa paliwowe	14
1.1.1. Zasada działania	14
1.1.2. Typy ogniw paliwowych	15
1.2. Tlenkowe ogniwa paliwowe	20
1.2.1. Budowa i zasada działania tlenkowych ogniw paliwowych	22
1.2.2. Wymagania stawiane materiałom wykorzystywanym w tlenkowych ogniwach paliwowych	26
1.2.3. Główne kierunki badań i rozwoju	31
2. Materiały anodowe tlenkowych ogniw paliwowych	36
2.1. Cermet nikłowy - zalety, wady i ograniczenia	37
2.2. Alternatywne materiały anodowe	39
3. Tytaniań strontu	42
3.1. Właściwości	43
3.2. Modyfikacja struktury	44
3.2.1. Analiza defektów domieszkowanego donorowo tytaniań strontu	46
3.2.2. Analiza defektów niedomieszkowanego i domieszkowanego akceptorowo $\text{SrTiO}_3$	48
4. Cel i założenia pracy doktorskiej	51
5. Charakterystyka metod pomiarowych	54
5.1. Rentgenografia strukturalna	55
5.2. Badania stałoprądowej przewodności elektrycznej	56
5.3. Badania mikrostruktury	58
5.4. Badanie obecności azotu w strukturze domieszkowanego tytaniań strontu	59

---

5.5. Badania współczynnika rozszerzalności termicznej	59
5.6. Testy otrzymanego materiału anodowego w układzie pracującego ogniwa paliwowego	59
6. Wyniki badań	61
6.1. Metody wytwarzania domieszkowanego tytanianu strontu	62
6.1.1. Metoda syntezy w fazie stałej	62
6.1.2. Synteza metodą zol-żel	63
6.1.3. Synteza metodą samospaleniową	63
6.2. Azotowanie domieszkowanych tytanianów strontu	65
6.3. Wpływ domieszkowania niobem na właściwości tytanianu strontu	75
6.4. Badanie ogniw z anodą wykonaną z $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-6}$	83
7. Podsumowanie oraz przewidywane kierunki rozwoju	91
Bibliografia	94

---

## WYKAZ SYMBOLI I SKRÓTÓW

### SYMBOLE:

$K_r$  – stała równowagi reakcji

$p(O_2)$  – ciśnienie parcjalne tlenu

T – temperatura

F – stała Faradaya

$E^\circ$  – potencjał standardowy ogniwa

$\Delta G^\circ$  – energia standardowa Gibbsa

$\eta$  – polaryzacja (nadpotencjał)

E – napięcie ogniwa

j – gęstość prądu

$R_i$  – opór elektryczny

$j_o$  – gęstość prądu wymiany

$\alpha$  – współczynnik symetrii reakcji elektrodowej

R – stała gazowa

z – liczba elektronów biorących udział w reakcji

$\sigma$  – przewodność elektryczna

d – grubość warstwy

$\Delta H$  – entalpia swobodna

n – koncentracja elektronów

p – koncentracja dziur

$E_g$  – przerwa energetyczna

k – stała Boltzmannna

$H_s$  – entalpia powstawania defektów Schottky'ego

$\mu_n$  – ruchliwość elektronów

e – ładunek elementarny

$\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego

$\Theta$  – kąt padania promieniowania rentgenowskiego

---

I – natężenie prądu

U – napięcie

A – pole przekroju poprzecznego próbki

L – odległość między elektrodami próbki

P – gęstość mocy

#### SKRÓTY:

AFC – alkaliczne ogniwo paliwowe (ang. Alkaline Fuel Cell)

PEMFC – ogniwo paliwowe z membraną polimerową (ang. Polymer Exchange Membrane Fuel Cell)

PAFC – ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (ang. Phosphoric Acid Fuel Cell)

MCFC – ogniwo paliwowe ze stopionych węglanów (ang. Molten Carbonate Fuel Cell)

SOFC – tlenkowe ogniwa paliwowe (ang. Solid Oxide Fuel Cell)

IT-SOFC – średnotemperaturowe tlenkowe ogniwa paliwowe (ang. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell)

CHP – układ kogeneracji prądu i ciepła (ang. Combined Heat and Power)

OCV – napięcie nieobciążonego układu (ang. Open Circuit Voltage)

ASR – powierzchniowa oporność właściwa ogniwa (ang. Area Specific Resistance)

CGO – tlenek ceru domieszkowany gadolinem (ang. Gadolinium-doped Cerium Oxide)

YSZ – tlenek cyrkonu domieszkowany tlenkiem itru (ang. Yttria Stabilized Zirconia)

Y8SZ – tlenek cyrkonu domieszkowany w 8% molowych tlenkiem

TEC – współczynników rozszerzalności cieplnej (ang. Thermal Expansion Coefficient)

Ni/YSZ – cermet niklowy

MIEC – przewodniki elektronowo-jonowe (ang. Mixed Ionic and Electronic Conductor)

XRD – rentgenografia strukturalna (ang. X-ray Diffraction)

AFM – mikroskop sił atomowych (ang. Atomic Force Microscope)

SEM – skaningowy mikroskop elektronowy (ang. Scanning Electron Microscope)

XPS – rentgenowska spektroskopia fotoelektronowa (ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy)

EDX – energodispersyjna mikroanaliza rentgenowska (ang. Energy Dispersive X-ray Analysis)

IS – spektroskopia impedancyjna (ang. Impedance Spectroscopy)

LNF –  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$

ECN – Energy Research Center of the Netherlands

---

**SPIS RYSUNKÓW**

Rys.1. Schemat działania ogniwa paliwowego	15
Rys.2. Typy ogniw paliwowych	16
Rys.3. Schemat działania ogniwa SOFC	22
Rys.4. Wykres ilustrujący typową zależność napięcia ogniwa w funkcji gęstości prądu	24
Rys.5. Wymagane właściwości poszczególnych elementów ogniwa SOFC	27
Rys.6. Przykłady budowy planarnych układów tlenkowych ogniw paliwowych opartych o elektrolit (A), anodę (B), interkonektor (C) i katodę (D)	34
Rys.7. Schemat budowy planarnego i cylindrycznego tlenkowego ogniwa paliwowego	35
Rys.8. Model pokazujący granicę trzech faz w cermecie niklowym. W obszarze (a) YSZ nie zwiększa granicy trzech faz, gdyż nie jest połączony z warstwą elektrolitu, w obszarze (b) granula niklu nie stanowi obszaru aktywnego katalitycznie, ze względu na brak możliwości odprowadzenia elektronów, punkt (c) przedstawia przykładowy punkt styku trzech faz, na którym możliwa jest reakcja katalityczna	37
Rys.9. Schemat ilustrujący powierzchnię aktywnej anody (obszar zaznaczony kolorem czerwonym) w przypadku przewodnika elektronowego (A) i mieszanego przewodnika jonowo-elektronowego B	41
Rys.10. Schemat komórki elementarnej tytanianu strontu	43
Rys.11. Koncentracja defektów struktury i elektronów w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu. $V_o$ odpowiada wakancjom tlenowym, $V_{Sr}$ wakancjom strontowym, a $n$ swobodnym elektronom [47]	46
Rys.12. Koncentracja nośników tytanianu strontu domieszkowanego donorowo w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu. Na rysunku przedstawiono zależność dla stałej temperatury trzech różnych koncentracji domieszek [47]	47
Rys.13. Koncentracja domieszek tytanianu strontu domieszkowanego akceptorowo w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu [47]	49
Rys.14. Przewodność $SrTiO_3$ w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu [47]	50
Rys.15. Schemat przebiegu promieni rentgenowskich w strukturze krystalicznej	55



- Rys.16. Wzorcowe widmo struktury  $\text{SrTiO}_3$ , na podstawie bazy danych PDF-2 1999 (plik P730661) 56
- Rys.17. Schemat ideowy (A) pomiaru metodą czteropunktową (B) schemat układu elektrod pomiarowych na próbkach 57
- Rys.18. Porównanie pomiarów przewodności elektrycznej metodą ciągłą (ze stałą szybkością zmiany temperatury  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) z pomiarem równowagowym próbki  $\text{Y}_{0,08}\text{Sr}_{0,92}\text{TiO}_{3-6}$  redukowanej w  $1500^\circ\text{C}$  atmosferze amoniaku 58
- Rys.19. Widmo XRD związku LSTNb04 otrzymanego trzema różnymi metodami. Symbolem „\*” oznaczono fazę SrO 64
- Rys.20. Zdjęcia SEM (A) i AFM (B) związku STNb02 otrzymanego w procesie syntezy w fazie stałej 65
- Rys.21. Widma XRD materiału  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{TiO}_{3-6}$  po przeprowadzeniu redukcji w różnych atmosferach w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$ . LSYT – materiał niezredukowany, LSYT-H – materiał poddany procesowi redukcji w wodorze, LSTY-N – materiał redukowany w amoniaku 66
- Rys.22. Porównanie widma XPS materiału YSTNb08 redukowanego w wodorze (a) i poddanego procesowi azotowania (b) w okolicy występowania pików N1s (A). Widmo EDX próbki YSTNb08 (B) 67
- Rys.23. Wykresy przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla próbki LSTY poddanej procesowi redukcji w wodorze i amoniaku w temperaturze  $1000^\circ\text{C}$  68
- Rys.24. Wykresy przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury próbki YSTNb04 poddanej procesowi redukcji w wodorze i amoniaku w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  68
- Rys.25. Wykresy przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury próbki YSTNb08 poddanej procesowi redukcji w amoniaku w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$ . Wykres przedstawia zależność otrzymaną dla pierwszego, szóstego i ósmego cyklu pomiarowego. „Cykl pomiarowy” oznacza ogrzanie próbki do temperatury  $900^\circ\text{C}$  i schłodzenie jej (szybkość zmian temperatury wynosi  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ) w atmosferze wodoru 69

- Rys.26. Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury próbek YSTNb00, YSTNb04, YSTNb08 poddanych procesowi redukcji w amoniaku w temperaturze 1500°C 70
- Rys.27. Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury próbki YSTNb08 poddanej procesowi redukcji w amoniaku w temperaturze 1500°C. Wykres przedstawia zależność otrzymaną dla pierwszego i ósmego cyklu pomiarowego. „Cykl pomiarowy” oznacza ogrzanie próbki do temperatury 900°C i następnie jej schłodzenie (szybkość zmian temperatury wynosi 5°C /min) w atmosferze wodoru 71
- Rys.28. Wykres przewodności elektrycznej w funkcji czasu dla próbki YSTNb08 poddanej procesowi redukcji w amoniaku w temperaturze 1500°C. Pomiar odbywał się w zmiennej atmosferze wodoru i powietrza 72
- Rys.29. Zdjęcie próbki YSTNb08 poddanej procesowi azotowania (A) oraz obrazy jej powierzchni wykonane mikroskopem SEM prezentujące warstwę azotków tytanu i niobu (B) 73
- Rys.30. Widmo XRD „złotej” warstwy azotków powstałej na powierzchni próbki YSTNb08 na skutek redukcji w amoniaku. Symbolem „\*” oznaczono fazę  $TiN_2$  73
- Rys.31. Wykresy przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla próbek YSTNb08 po procesie redukcji w amoniaku w temperaturze 1500°C. Zestawiono wyniki dla próbki posiadającej „złotą” warstwę azotków na powierzchni, tej samej próbki po wygrzaniu przez 5 h w atmosferze wodoru w temperaturze 950°C oraz próbki, na której nie wytworzyła się warstwa azotków 74
- Rys.32. Zestawienie widm dyfrakcyjnych dla tytanianu strontu o różnym stopniu modyfikacji niobem. Powyżej umieszczono powiększony fragment z zaznaczoną fazą  $Sr_2NbO_4$  (\*) 76
- Rys.33. Porównanie widm dyfrakcyjnych związków  $SrTi_{0,98}Nb_{0,02}O_{3-δ}$  i  $Sr_{1,01}Ti_{0,98}Nb_{0,02}O_{3-δ}$ . W prawym górnym rogu umieszczono powiększony fragment widma  $Sr_{1,01}Ti_{0,98}Nb_{0,02}O_{3-δ}$  potwierdzający obecność fazy  $Sr_2NbO_4$  78
- Rys.34. Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla próbki STNb02 poddanej procesowi redukcji w wodrze w różnych temperaturach 79

---

Rys.35. Zależność przewodności elektrycznej od stopnia domieszkowania niobem określona w trzech różnych temperaturach	80
Rys.36. Obrazy SEM próbek STNb02 o porowatości równej 9% (zdjęcie A) i 29% (zdjęcie B)	81
Rys.37. Wykresy przewodnictwa elektrycznego w funkcji odwrotności temperatury dla próbek STNb02 o różnym stopniu porowatości	82
Rys.38. Wyniki pomiaru współczynnika rozszerzalności temperaturowej materiału STNb02 utlenionego i zredukowanego w wodorze w temperaturze 1400°C	82
Rys.39. Schemat ogniwa z anodą STNb02 zbudowanego na podłożu elektrolitowym. Na rysunku podano przybliżone wartości grubości warstw poszczególnych elementów ogniwa	83
Rys.40. Obraz SEM przekroju półogniwa powstałego poprzez zredukowanie warstwy anodowej STNb02 nałożonej na elektrolit YSZ	84
Rys.41. Charakterystyka prądowo-napięciowa oraz krzywa gęstości mocy ogniwa z anodą $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-6}$ w temperaturze 800°C	85
Rys.42. Charakterystyka prądowo-napięciowa oraz krzywa gęstości mocy ogniwa referencyjnego z anodą Ni/YSZ w temperaturze 800°C	85
Rys.43. Widmo IS ogniwa paliwowego otrzymane w temperaturze 800°C przy potencjale 0,7 V oraz schemat zastępczy układu	86
Rys.44. Porównanie widm impedancyjnych ogniwa z anodą STNb2 (A) i ogniwa z anodą wykonaną z cermetu niklowego (B) w temperaturze 800°C	87
Rys.45. Zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych oraz wykresów gęstości mocy dla ogniw: z anodą STNb02 (ST), z anodą kompozytową STNb02-YSZ (ST-YSZ), z anodą STNb02 nasączoną niklem (ST+Ni) oraz z anodą kompozytową STNb02-YSZ nasączoną niklem (ST-YSZ+Ni) w temperaturze 800°C	88
Rys.46. Widma impedancyjne: ogniwa z anodą STNb02 (ST), ogniwa z anodą kompozytową STNb02-YSZ (ST-YSZ) i ogniwa z anodą kompozytową STNb02-YSZ nasączoną niklem (ST-YSZ+Ni) w temperaturze 800°C	89

---

Rys.47. Zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych oraz wykresów gęstości mocy ogniw z anodą STNb02 w różnym stopniu nasączaną niklem w temperaturze 800°C	90
---	----

## SPIS TABEL

Tabela 1. Zestawienie składów chemicznych związków będących przedmiotem badań niniejszej pracy	62
Tabela2. Zestawienie rozmiarów komórek elementarnych tytanianu strontu domieszkowanego w różnym stopniu niobem. Wartości wyliczono metodą Rietvelda na podstawie widm XRD	77
Tabela 3. Zestawienie wartości: składowych oporów widma impedancji spektroskopowej, powierzchniowej oporności właściwej ogniwa (ASR) oraz jego maksymalnej gęstości mocy dla wszystkich rodzajów przebadanych ogniw	89

## 1. WSTĘP

Wzrastające zapotrzebowanie ludzkości na energię elektryczną, kończące się zapasy paliw kopalnych oraz nieustanna presja społeczeństwa na ograniczenie emisji ditlenku węgla prowadzą do zintensyfikowania poszukiwań alternatywnych źródeł energii. Obok wykorzystywania źródeł odnawialnych, które przy obecnym stanie wiedzy nie mogą sprostać zapotrzebowaniu, dużo uwagi poświęca się zwiększeniu wydajności produkcji energii otrzymywanej z paliw kopalnych. Jednym z bardziej obiecujących kierunków rozwoju w tej dziedzinie są ogniwa paliwowe. Ich podstawową zaletą jest wydajność produkcji energii elektrycznej przekraczająca 60%. Zdecydowanie przewyższa ona sprawność konwencjonalnych źródeł prądu, których wydajność jest ograniczona sprawnością cyklu Carnota. Ta cecha, w połączeniu z prostą budową i możliwością wytworzenia zarówno niewielkich, przenośnych źródeł jak i stacjonarne elektrownie dużych mocy, spowodowała w ostatnim czasie znaczący wzrost zainteresowania ogniwami paliwowymi licznych ośrodków naukowych, oraz przemysłu energetycznego.

## 1.1. Ogniwa paliwowe

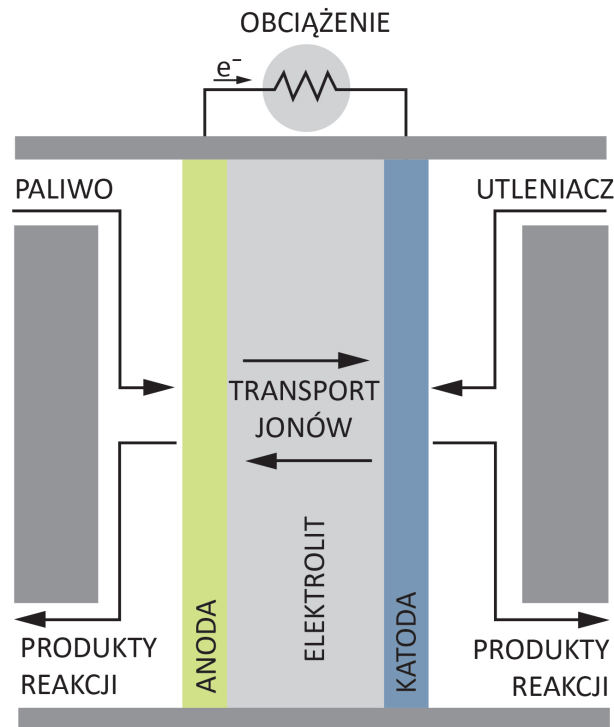
### 1.1.1. Zasada działania

Ogniwo paliwowe to urządzenie elektrochemiczne, w którym energia chemiczna uwalniana w wyniku reakcji paliwa z utleniaczem zamieniana jest bezpośrednio na energię elektryczną. W ogniwie zachodzą elektrochemiczne procesy redukcji tlenu i utleniania paliwa. Siłą napędową tej reakcji jest dążenie do uzyskania przez układ stanów o najniższej entalpii swobodnej. W przypadku ogniw wykorzystujących wodór, entalpia swobodna substratów - wodoru i tlenu - jest wyższa od entalpii swobodnej wody będącej produktem reakcji układu.

Ogniwo paliwowe składa się z trzech podstawowych elementów:

- elektrolitu, umożliwiającego transport jonów, który jednocześnie stanowi barierę dla bezpośredniej reakcji paliwa i utleniacza,
- anody - elektrody, na której zachodzi reakcja utleniania,
- katody - elektrody, na której zachodzi reakcja redukcji.

W typowym układzie ogniwa paliwowego gazowe paliwo oraz utleniacz są w sposób ciągły dostarczane do odpowiednich elektrod (paliwo do anody, tlen do katody). Ogólny schemat działania ogniwa paliwowego został przedstawiony na rysunku 1.



Rys.1. Schemat działania ogniwa paliwowego

Teoretycznie, ogniwa paliwowe mogą dostarczać energię elektryczną tak długo, jak długo mają zapewnioną odpowiednią ilość paliwa i utleniacza. W praktyce jednak długość życia tych urządzeń ograniczona jest degradacją i zużyciem poszczególnych elementów układu. Szczególnie widoczne jest to w ogniwach pracujących w wyższych temperaturach, gdzie zużycie układu może postępować stosunkowo szybko. Komercyjne wykorzystanie ogniw paliwowych jest możliwe przy założeniu przynajmniej 8000 godzin pracy w ciągu roku, dlatego materiały wykorzystane do konstrukcji układu ogniwa paliwowego powinny charakteryzować się odpowiednią stabilnością w warunkach pracy.

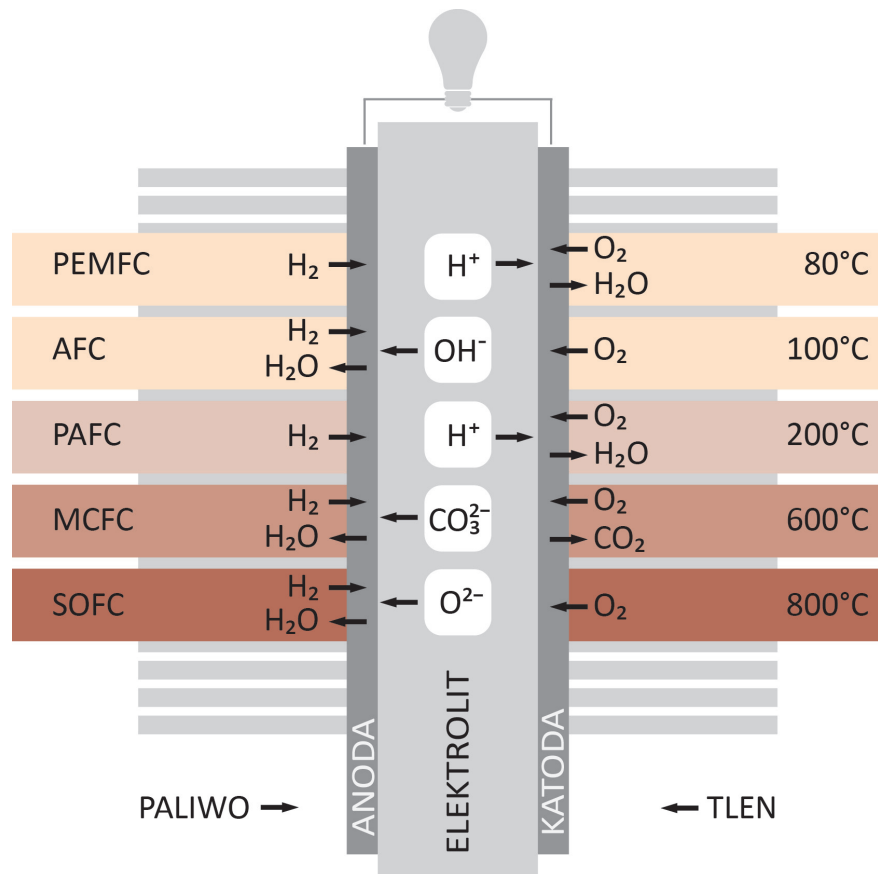
### 1.1.2. Typy ogniw paliwowych

Ogniwa paliwowe można podzielić na pięć podstawowych typów:

- alkaliczne ogniwa paliwowe (AFC – ang. Alkaline Fuel Cell),

- ogniwa paliwowe z membraną polimerową (PEMFC – ang. Polymer Exchange Membrane Fuel Cell),
- ogniwa paliwowe z kwasem fosforowym (PAFC – ang. Phosphoric Acid Fuel Cell),
- ogniwa paliwowe ze stopionych węglanów (MCFC – ang. Molten Carbonate Fuel Cell),
- tlenkowe ogniwa paliwowe (SOFC – ang. Solid Oxide Fuel Cell).

Kryterium tego podziału opiera się na zastosowaniu różnego rodzaju elektrolitów. W zależności od rodzaju elektrolitu każdy z typów ogniw charakteryzuje się inną temperaturą pracy oraz rodzajem jonów transportujących ładunek. Schematycznie zostało to przedstawione na rysunku 2.



Rys.2. Typy ogniw paliwowych

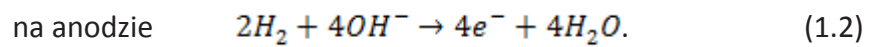
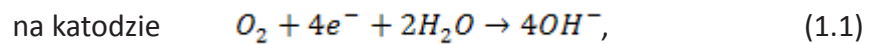
#### a) Alkaliczne ogniwa paliwowe (AFC)

Alkaliczne ogniwa paliwowe są historycznie pierwszymi ogniwami paliwowymi. Ich początki sięgają pierwszej połowy XX wieku. Ogniwa alkaliczne pracują w temperaturach rzędu 60 – 250°C, a paliwem jest czysty wodór. Jako elektrolit w ogniwach typu AFC



stosuje się roztwór wodorotlenku potasu, który zazwyczaj osadzony jest w porowatej matrycy. Stężenie roztworu KOH zależy od temperatury pracy i waha się od 35% wagowych dla niższych temperatur do 85% wagowych przy temperaturach powyżej 200°C.

Na katodzie ogniwa AFC w wyniku reakcji wodoru z jonami OH<sup>-</sup> powstaje woda, a uwolnione elektrony przechodząc przez zewnętrzny obwód na katodzie łączą się z tlenem i wodą tworząc jony wodorotlenowe. Zachodzące na elektrodach reakcje można zapisać w następujący sposób:



Do podstawowych zalet alkalicznych ogniw paliwowych zalicza się wyjątkowo wysoką sprawność (60 – 70%) i stosunkowo niską temperaturę pracy umożliwiającą szybki rozruch takiego urządzenia. Przy swoich zaletach ogniwa AFC mają również ograniczenia. Jednym z nich jest konieczność stosowania platyny jako katalizatora, co powoduje zwiększenie kosztów urządzenia, jak również wymusza konieczność używania czystego wodoru (ogniwa te posiadają bardzo małą odporność na zanieczyszczenie tlenkami węgla). Kolejnym problemem jest konieczność używania skomplikowanych systemów regulacji wody w układzie. Powstająca w wyniku zachodzących reakcji woda powoduje rozcieńczanie roztworu elektrolitu obniżając sprawność układu. Najbardziej znanym zastosowaniem alkalicznych ogniw paliwowych jest zastosowanie ich jako źródła zasilania w misjach Apollo. Również obecnie powstają prace koncepcyjne wykorzystujące AFC jako zasilanie środków transportu. Dobrym przykładem może tu być zbudowanie przez firmę „Etaing GmbH” statku wycieczkowego „Hydra” napędzanego systemem „Europ 21” opartym na alkalicznych ogniwach paliwowych o łącznej mocy 6,9 kW [1].

#### b) Ogniwa paliwowe z membraną polimerową (PEMFC)

Ogniwa paliwowe z membraną polimerową to obecnie jedno z najpopularniejszych urządzeń tego typu. Zasada działania oparta jest na dwóch podstawowych reakcjach. Na anodzie następuje utlenianie wodoru zgodnie z równaniem:



Reakcja ta wymaga obecności katalizatora, którym najczęściej jest platyna. Następnie jony wodorowe transportowane przez membranę polimerową reagują z tlenem na katodzie zgodnie z równaniem:



Membrana polimerowa oprócz transportowania jonów musi spełniać też funkcje bariery uniemożliwiającej bezpośrednie mieszanie się paliwa i tlenu. Ponadto, membrana nie może przewodzić elektronowo, co wymusza przepływ elektronów przez obwód zewnętrzny. Najczęściej wykorzystywanym materiałem membran w ogniwach typu PEFC jest Nafion® - sulfonowany politetrafluoroetylen. Osiągnięcie wysokiej wydajności (50-60%) układu wymaga odpowiedniego gospodarowania wodą. Membrana polimerowa musi być właściwie uwodniona by osiągnąć oczekiwany poziom przewodnictwa. Ogranicza to temperaturę pracy ogniwa poniżej 100°C, co z kolei wymusza stosowanie platyny jako katalizatora reakcji, zarówno na anodzie jak i katodzie. Wykorzystanie platyny powoduje konieczność zastosowania czystego wodoru jako paliwa, a co za tym idzie, używania drogich i skomplikowanych systemów oczyszczania paliwa. Z drugiej strony, niska temperatura pracy ogniwa umożliwia szybki rozruch ogniwa i nie wymaga stosowania w budowie systemu specjalnych materiałów. Problemem pozostaje natomiast układ wymiany ciepła, w szczególności przy wysokich gęstościach prądów.

Ogniwa paliwowe z membraną polimerową cieszą się ogromną popularnością w ostatnich latach, w szczególności w przemyśle motoryzacyjnym. Wszystkie liczące się na rynku koncerny motoryzacyjne pracują nad opracowaniem i wdrożeniem do produkcji samochodów i autobusów napędzanych ogniwami paliwowymi, wśród których zdecydowana większość opiera się na technologii PEMFC. Oprócz przemysłu samochodowego ogniwa PEMFC znajdują również zastosowanie w mobilnych urządzeniach małej mocy (np. zasilanie komputerów), jak również w większych systemach. Przykładem mogą być tu wprowadzone już do służby w niemieckiej marynarce wojennej okręty podwodne typu 212 wyposażone w 120kW układ napędowy oparty na ogniwach paliwowych z membraną polimerową [2].

### c) Ogniw paliwowe z kwasem fosforowym (PAFC)

Ogniw paliwowe z kwasem fosforowym są pierwszym komercyjnie stosowanym typem ogniw paliwowych. Prototypowe systemy weszły do użytku na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Zasada działania tych ogniw opiera się na przewodnictwie protonów przez elektrolit, którym w tym przypadku jest stężony kwas fosforowy osadzony w porowatej matrycy. Odpowiednio reakcje anodowa i katodowa zachodzą zgodnie z równaniami:

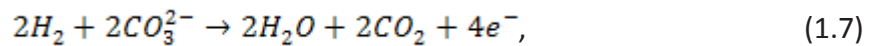


Również w tym przypadku odpowiednia prędkość reakcji elektrochemicznych zapewniona jest przez stosowanie katalizatora, którym zazwyczaj jest platyna. Stosunkowo niskie przewodnictwo jonowe kwasu fosforowego wymaga zwiększenia temperatury pracy ogniw typu PAFC do około 200°C. Niewątpliwą zaletą ogniw tego typu jest zwiększona odporność na zanieczyszczenia tlenkami węgla w porównaniu z innymi systemami niskotemperaturowymi. Dzięki temu ogniw z kwasem fosforowym nie wymagają używania oczyszczonego powietrza i paliwa. Problemem jest natomiast podatny na korozję elektrolit, który musi być odpowiednio zabezpieczony. W konsekwencji, systemy PAFC są duże i ciężkie, co znacząco ogranicza ich zakres zastosowań. Podstawowym obszarem wykorzystania ogniw paliwowych tego typu są stacjonarne źródła średnich i dużych mocy. Do najbardziej liczących się na rynku producentów tego typu technologii zalicza się m. in. UTC Power [3] i HydroGen Corporation [4]. Wydajność PAFC w systemach kogeneracyjnych osiąga wartości rzędu 90% [4].

### d) Ogniw paliwowe ze stopionych węglanów (MCFC)

Ogniw paliwowe ze stopionych węglanów należą do grupy wysokotemperaturowych ogniw paliwowych. Temperatura ich pracy przekracza 600°C. Zaletą wysokiej temperatury pracy ogniw MCFC jest możliwość stosowania niklu jako anody, gdyż w tych warunkach ma on odpowiednie właściwości katalityczne. W rezultacie, nie ma konieczności używania platyny jako katalizatora, co znacząco wpływa na redukcję kosztów. Inną dużą

zaletą ogniwi MCFC jest możliwość stosowania węglowodorów jako paliwa, które ulega wewnętrznemu reformingowi. Problemem może być jednak obecność w paliwie związków siarki, które reagując z niklem powodują szybką degradację anody i w konsekwencji zmniejszenie wydajności pracy ogniwa. Na elektrodach ogniwa MCFC następują typowe reakcje redoks, przy czym na anodzie następuje reakcja utleniania zgodnie z równaniem:



natomiast na katodzie reakcja redukcji:



Elektrolit złożony z mieszaniny węglanu litu i sodu lub potasu, jest przewodnikiem jonów węglanowych. Jony te łączą się z wodorem tworząc wodę i ditlenek węgla. Powstająca woda zostaje odprowadzona z układu, natomiast ditlenek węgla jest doprowadzany z powrotem na stronę katody, gdzie w reakcji z tlenem z powietrza tworzy jony węglanowe. Konieczność zapewnienia obiegu ditlenku węgla znacznie komplikuje konstrukcję urządzenia, jak również zmniejsza jego niezawodność. Do niewątpliwych zalet ogniwi typu MCFC należy możliwość skojarzenia systemu z wymiennikami ciepła, co znacznie poprawia sprawność układu. Poprzez wykorzystanie ciepła odpadowego uzyskuje się wydajności systemu przekraczające 80%. Dobrym przykładem zastosowania technologii MCFC jest zespół napędowy zasilający statek zaopatrzeniowy *Viking Lady* firmy MTU [5].

## 1.2. Tlenkowe ogniwa paliwowe

Tematem niniejszej pracy są materiały anodowe ogniwi typu SOFC. W czasie poszukiwań nowych, ekologicznych źródeł energii, ogniwa oparte na tlenkowym elektrolicie wydają się być jednym z bardziej perspektywicznych rozwiązań. Tlenkowe ogniwa paliwowe posiadają szereg niewątpliwych zalet, dzięki którym przewyższają inne rodzaje ogniwi paliwowych. Do najważniejszych z nich należą:

- wysoka sprawność zamiany energii chemicznej paliwa w energię elektryczną,
- możliwość stosowania wielu rodzajów paliw,
- brak ruchomych części.

Wysoką sprawność, przekraczającą 65%, można dodatkowo zwiększyć nawet do 90% poprzez zastosowanie układów hybrydowych. Układy te (CHP – ang. Combined Heat and Power) wytwarzają jednocześnie prąd i ciepło. Zastosowanie układów hybrydowych z ogniwem SOFC zdecydowanie ogranicza emisję ditlenku węgla i tlenków azotu w porównaniu do systemów opartych na bezpośrednim spalaniu paliwa.

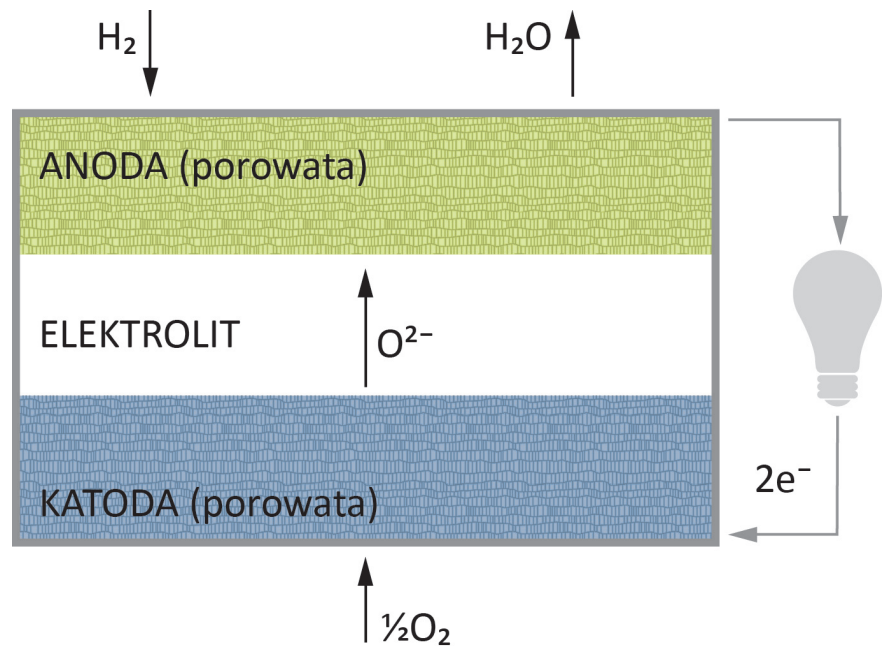
Jak już wspomniano, w tlenkowych ogniwach paliwowych istnieje możliwość stosowania różnych rodzajów paliw, w tym m.in. węglowodorów (paliwa kopalne), biogazu [6,7], amoniaku [8,9]. Typowe tlenkowe ogniwa paliwowe pracują w temperaturach 800-1000°C, trwają również badania na układami pracującymi w temperaturach 600-800°C tzw. średiotemperaturowe tlenkowe ogniwa paliwowe (IT-SOFC – ang. Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell). Wysoka temperatura pracy jest jednocześnie zaletą i wadą układu. W temperaturach powyżej 700°C możliwy jest reforming paliwa oraz nie ma konieczności stosowania drogich katalizatorów z metali szlachetnych. Tlenkowe ogniwa zbudowane są z ceramiki i metali, nie posiadają elementów ruchomych. Taka budowa zwiększa ich żywotność i niezawodność, oraz umożliwia modułową budowę i wszechstronne zastosowania, zarówno w dużej skali, jak i w przenośnych mikrouządzeniach [10].

Pomimo tych wielu niezaprzeczalnych zalet istnieje nadal kilka znaczących przeszkód uniemożliwiających komercyjne zastosowanie ogniw typu SOFC na szeroką skalę. Podstawowym problemem jest cena, a w zasadzie ciągle niekorzystny stosunek nakładów inwestycyjnych do czasu pracy systemu.

W ostatnich latach obserwuje się dynamiczny wzrost zainteresowania technologią SOFC zarówno ze strony środowisk naukowych jak i przemysłu. Od wielu lat ukazuje się bardzo dużo publikacji naukowych związanych z badaniami już wytworzonych i nowych ogniw typu SOFC. Jednocześnie zaczynają pojawiać się komercyjne zastosowania tlenkowych ogniw paliwowych. Systemy SOFC wykorzystuje się w wielu różnych dziedzinach, począwszy od instalacji stacjonarnych [11], poprzez zastosowania w transporcie [2], a nawet jako źródła energii w urządzeniach przenośnych [10]. Najbardziej perspektywicznym zastosowaniem tlenkowych ogniw paliwowych wydaje się

być energetyka rozproszona średnich mocy, gdzie systemy CHP zapewniałyby zasilanie i ogrzewanie pojedynczym budynkom mieszkalnym lub małym osiedlom. Obiecujące może być również wykorzystanie w elektrowniach dużych mocy, zapewniające energię elektryczną dużym skupiskom ludzkim.

### 1.2.1. Budowa i zasada działania tlenkowych ogniwo paliwowych



Rys.3. Schemat działania ogniwa SOFC

Schemat działania ogniwa typu SOFC przedstawiono na rysunku 3. W tlenkowych ogniwach paliwowych każdy z komponentów pełni odrębną funkcję, dlatego tak istotny jest odpowiedni dobór materiałów, z których się je buduje. Stały, lity elektrolit jest odpowiedzialny za transport jonów tlenowych od katody do anody oraz stanowi barierę dla elektronów i gazów dostarczanych do elektrod uniemożliwiając ich bezpośrednią reakcję. Na anodzie dochodzi do utleniania wodoru, a w konsekwencji do uwolnienia elektronów, zaś redukcja tlenu na katodzie prowadzi do pobierania elektronów z powierzchni. W ten sposób zostaje wytworzona siła elektromotoryczna. Całkowitą reakcję zachodzącą w ogniwie można zapisać jako:



gdzie  $K_r$  jest stałą równowagi reakcji, która wynosi:

$$K_r = \frac{p(H_2O)_a}{p(H_2)_a \cdot p(O_2)_c^{1/2}} \quad (1.10)$$

W związku z tym równanie Nernsta dla reakcji 1.9 może być zapisane:

$$E_r = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{p(H_2O)_a}{p(H_2)_a \cdot p(O_2)_c^{1/2}} \right), \quad (1.11)$$

gdzie  $R$  oznacza stałą gazową,  $T$  temperaturę,  $F$  stałą Faradaya,  $p(O_2)$  jest ciśnieniem parcyjnym tlenu (na katodzie z indeksem  $c$  i anodzie z indeksem  $a$ ),  $E^0$  jest potencjałem standardowym ogniwa. Napięcie odwracalne w warunkach standardowych jest proporcjonalne do energii standardowej Gibbsa ( $\Delta G^0$ ) i może być opisane zależnością:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{2F} \quad (1.12)$$

Równanie to wynika z równania Nernsta, które definiuje napięcie idealnego ogniwa paliwowego, gdzie szybkość wszelkich procesów zachodzących w ogniwie byłaby nieskończenie duża. W przypadku ogniw rzeczywistych napięcie uzyskiwane na ogniwie ograniczone jest m.in. szybkością następujących procesów:

- dyfuzji cząstek do i od elektrody,
- adsorpcji i desorpcji cząstek na elektrodzie,
- przeniesienia ładunków w czasie procesów elektrodowych,
- przeniesienia ładunków przez elektrolit.

W czasie pracy ogniwa jego napięcie ulega zmianie w momencie podłączenia zewnętrznego obciążenia. Parametr zwany nadpotencjałem  $\eta$ , czyli różnica pomiędzy napięciem nieobciążonego układu ( $E_r = OCV$  – ang. open circuit voltage) a napięciem układu pracującego pod obciążeniem ( $E$ ), jest miarą polaryzacji ogniwa i jest on proporcjonalny do wewnętrznego oporu powierzchniowego układu. Zależność tą można opisać równaniem:

$$\eta = E_r - E = R_i \cdot j, \quad (1.13)$$

gdzie  $j$  jest gęstością prądu płynącego w obciążonym ogniwie. Wewnętrzny opór powierzchniowy ogniwa  $R_i$  (ASR – ang. Area Specific Resistance) opisuje straty prądu płynącego przez układ elektrod. Wewnętrzny opór powierzchniowy  $R_i$  jest jednym

z podstawowych parametrów charakteryzujących ogniwa. Związany z jego obecnością spadek napięcia obserwowany w pracującym układzie nazywany jest polaryzacją.

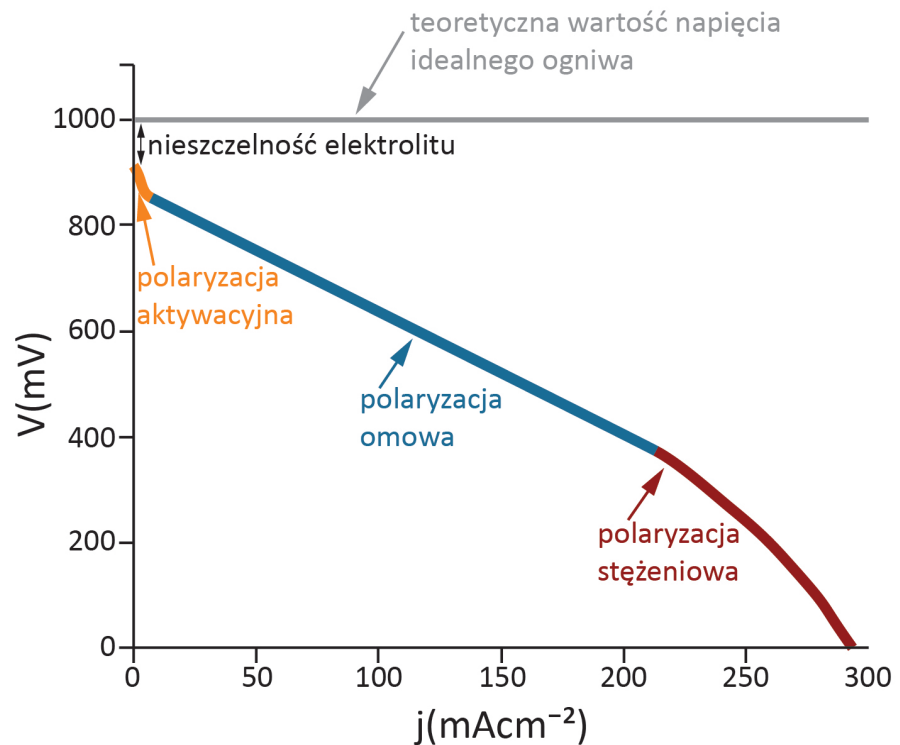
Wyróżnia się trzy podstawowe typy polaryzacji:

- polaryzację aktywacyjną ( $\eta_{ak}$ ),
- polaryzację omową ( $\eta_{om}$ ),
- polaryzację stężeniową ( $\eta_{st}$ ).

Wypadkowa polaryzacja jest sumą trzech składowych (równanie 1.14)

$$\eta = \eta_{ak} + \eta_{om} + \eta_{st} \quad (1.14)$$

Typową zależność napięcia ogniwa paliwowego w funkcji gęstości płynącego prądu przedstawia rysunek 4.



Rys.4. Wykres ilustrujący typową zależność napięcia ogniwa w funkcji gęstości prądu

Polaryzacja aktywacyjna (na rysunku 4 występująca w obszarze gęstości prądów poniżej 10 mAcm<sup>-2</sup>) objawiająca się skokowym spadkiem napięcia w obszarze niskich gęstości prądów pracy ogniwa, związana jest ze skończoną prędkością zachodzenia procesów utleniania paliwa na anodzie i redukcji utleniacza na katodzie. Głównym ograniczeniem jest tu szybkość przenoszenia ładunku. Kinetykę reakcji elektrodowych,



wyrażoną zależnością gęstości prądu elektrycznego w funkcji potencjałów elektrod, opisuje równanie Butlera-Volmera [12]:

$$j = j_0 \left( e^{-\frac{\alpha z F \eta_{ak}}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) z F \eta_{ak}}{RT}} \right) \quad (1.15)$$

Gdzie  $j_0$  oznacza gęstość prądu wymiany,  $\alpha$  współczynnik symetrii reakcji elektrodowej, polaryzację aktywacyjną  $\eta_{ak}$ ,  $R$  stałą gazową,  $T$  temperaturę,  $F$  stałą Faradaya. W przypadku tlenkowych ogniw paliwowych liczba elektronów biorących udział w reakcji  $z=2$ , a współczynnik symetrii reakcji elektrodowej  $\alpha$  przyjmuje wartość 0,5 [12]. W związku z tym, równanie (1.15) przyjmuje postać:

$$j = 2j_0 \sinh \left( \frac{F \eta_{ak}}{RT} \right), \quad (1.16)$$

z której wynika równanie opisujące polaryzację aktywacyjną katody i anody:

$$\eta_{ak_c} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{j}{2j_{0c}} \right), \quad (1.17)$$

$$\eta_{ak_a} = \frac{RT}{F} \sinh^{-1} \left( \frac{j}{2j_{0a}} \right), \quad (1.18)$$

gdzie gęstość prądu wymiany  $j_0$  można opisać odpowiednio dla anody:

$$j_{0a} = \gamma_a \left( \frac{p(H_2)}{p_{ref}} \right) \left( \frac{p(H_2O)}{p_{ref}} \right) e^{-\frac{E_{ak_a}}{RT}}, \quad (1.19)$$

a dla katody:

$$j_{0c} = \gamma_c \left( \frac{p(O_2)}{p_{ref}} \right)^{1/4} e^{-\frac{E_{ak_c}}{RT}}, \quad (1.20)$$

gdzie  $E_{ak_a}$  i  $E_{ak_c}$  jest odpowiednio energią aktywacji reakcji katalitycznej anody i katody [13].

Polaryzacja omowa wiąże się ze spadkiem napięcia spowodowanym opornością poszczególnych elementów składających się na ogniwo (na rysunku 4 jest to spadek napięcia dla gęstości prądów w zakresie 10-200 mAcm<sup>-2</sup>). Jej wartość jest wprost proporcjonalna do wartości prądu płynącego przez ogniwo i może być wyrażona wzorem:

$$\eta_{om} = \frac{I}{R_{om}} = j \left( \frac{d_c}{\sigma_c} + \frac{d_a}{\sigma_a} + \frac{d_g}{\sigma_g} \right), \quad (1.21)$$

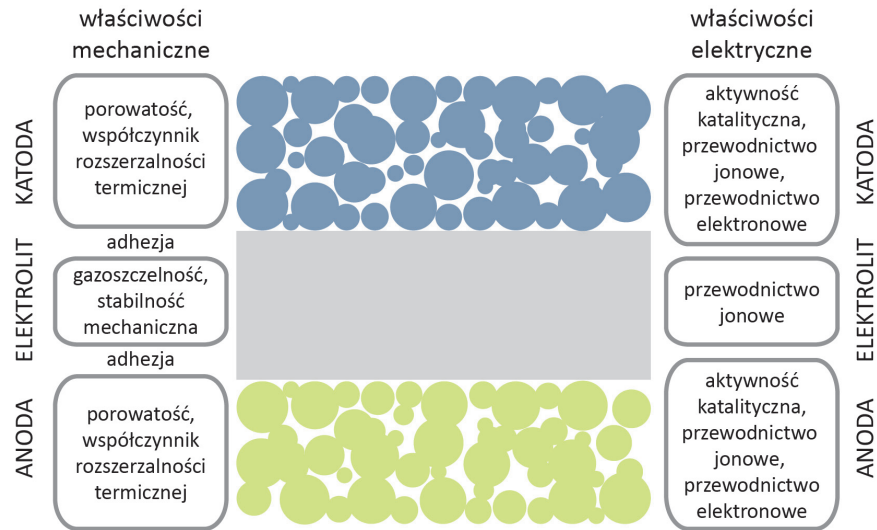
gdzie  $\sigma$  jest przewodnością właściwą, a  $d$  grubością odpowiednio: katody, anody i elektrolitu. W przypadku tlenkowych ogniw paliwowych największy wpływ na polaryzację omową ma przewodność warstwy elektrolitu, gdyż jest ona znacząco niższa niż anody i katody.

Polaryzacja stężeniowa nabiera znaczenia dopiero w obszarze wysokich gęstości prądów (na rysunku 4 dla gęstości prądów powyżej 200 mAcm<sup>-2</sup>). Jest ona związana z szybkością dyfuzji substratów do elektrod i odprowadzeniem produktów reakcji od elektrod. Współczynnik dyfuzji jest zależny od porowatości i mikrostruktury elementów składowych ogniwa.

Wszystkie te składowe w większym lub mniejszym stopniu decydują o wydajności ogniwa paliwowego. W związku z tym, podczas konstrukcji układu ogniwa paliwowego należy uwzględnić wiele czynników decydujących o jego efektywności, takich jak rodzaj materiałów użytych do budowy poszczególnych elementów, ich wzajemne oddziaływania na granicy faz, makro- i mikroskopową strukturę [14–17] itp.

### 1.2.2. Wymagania stawiane materiałom wykorzystywanym w tlenkowych ogniwach paliwowych

Każdy z elementów ogniwa paliwowego spełnia określone funkcje w układzie, a materiał, z którego został wykonany, musi wykazywać szczególne cechy. Na rysunku 5 pokazano schematycznie poszczególne części układu ogniwa paliwowego oraz ich podstawowe, wymagane właściwości. Wszystkie składniki ogniwa muszą być do siebie dopasowane pod względem chemicznym, tzn. w czasie procesu produkcji i eksploatacji ogniwa niewskazane jest, aby zachodziły reakcje pomiędzy komponentami, które mogłyby prowadzić do powstawania nowych faz. Istotne jest również dopasowanie współczynnika rozszerzalności termicznej wszystkich elementów, co redukuje naprężenia powstające przy grzaniu i chłodzeniu układu i ma znaczący wpływ na trwałość ogniwa w trakcie eksploatacji.



Rys.5. Wymagane właściwości poszczególnych elementów ogniwa SOFC

#### a) Elektrolit

Podstawowymi funkcjami elektrolitów w tlenkowych ogniwach paliwowych są transport jonów i zapewnienie bariery dla gazów i elektronów. W związku z tym materiały elektrolitowe powinny charakteryzować się wysoką przewodnością jonową i niską przewodnością elektronową. Ponieważ warstwa elektrolitu musi stanowić barierę uniemożliwiającą bezpośrednie mieszanie się paliwa i tlenu, materiały elektrolitowe muszą być zdolne do tworzenia struktur o dużej gęstości, bez wad strukturalnych powstających w trakcie ich przygotowania i eksploatacji. Dla prawidłowego działania ogniwa wymagana też jest wysoka stabilność strukturalna w szerokim zakresie temperatur i ciśnień parcyjnych tlenu.

Obecnie zdecydowana większość tlenkowych ogniw paliwowych wykorzystuje elektrolity przewodzące jony tlenowe. Wśród nich najczęściej używanym materiałem jest tlenek cyrkonu ( $ZrO_2$ ). Zastosowanie czystego tlenku cyrkonu jako elektrolitu jest problematyczne ze względu na występowanie przemian fazowych podczas zmian temperatury, co ujemnie wpływa na trwałość całego układu. Wprowadzenie domieszek (najczęściej itru, rzadziej skandu [18], magnezu [19] lub wapnia [20]) powoduje stabilizację regularnej struktury krystalicznej, prowadzi również do wzrostu ilości defektów punktowych struktury, co ma pozytywny wpływ na składową jonową przewodnictwa tego materiału. Najpowszechniej używanym elektrolitem w tlenkowych

ogniwach paliwowych jest tlenek cyrkonu domieszkowany w 8% molowych tlenkiem itru (Y8SZ – ang. Ytria Stabilized Zirconia). Związek ten spełnia wszystkie wymogi stawiane przed materiałami elektrolitowymi, zarówno pod względem elektrochemicznym, mechanicznym, jak również ekonomicznym. Jedynym ograniczeniem jest konieczność pracy w temperaturach powyżej 700°C, w których dopiero osiągnany jest odpowiedni poziom przewodnictwa jonowego [21]. Alternatywę dla tlenku cyrkonu jako materiału elektrolitowego stanowić może tlenek ceru domieszkowany gadolinem (CGO – ang. Gadolinium-doped Cerium Oxide). Pomimo, iż posiada on znacznie gorsze właściwości mechaniczne i jest zdecydowanie droższy, jego wysokie przewodnictwo jonowe czyni go szczególnie atrakcyjnym materiałem w przypadku ogniw mających pracować w zakresie średnich temperatur (600 – 800°C) [22].

Zupełnie osobną grupą materiałów elektrolitowych są coraz częściej pojawiające się w doniesieniach literaturowych elektrolity przewodzące protonowo. Najbardziej popularnymi materiałami wykorzystywanymi jako elektrolity przewodzące protonowo są domieszkowane ceriany strontu [23] i baru [24]. Ogniwa z elektrolitem przewodzącym protonowo stanowią wyzwanie dla naukowców i stwarzają zupełnie nowe perspektywy w technologii SOFC.

#### b) Katoda

Podstawowym zadaniem katody jest redukcja tlenu do jonów  $O^{2-}$ . Zadanie to wymaga od materiałów katodowych wysokiej aktywności katalitycznej. Niezbędny jest również odpowiednio wysoki poziom przewodnictwa elektronowego umożliwiający swobodny przepływ elektronów biorących udział w reakcji. Ponadto, obecność składowej jonowej przewodnictwa elektrycznego materiałów katodowych znacznie podnosi wydajność procesów zachodzących w ogniwie. Dzieje się tak dlatego, że swobodny transport jonów w katodzie rozszerza obszar, w którym zachodzi reakcja. Nie musi ona wówczas zachodzić jedynie na styku anody z elektrolitem (tzw. granica trzech faz), a może mieć również miejsce w całej objętości katody. Warunki, w jakich pracuje katoda ogniwa paliwowego, wymuszają ponadto odporność materiału katodowego na atmosferę

utleniającą. Obecnie najczęściej wykorzystywane w tlenkowych ogniwach paliwowych są materiały oparte o perowskity lantanowe  $\text{LaMO}_3$  (gdzie  $M = \text{Mn, Fe, Co}$ ), domieszkowane zarówno w podsieci lantanu, jak i podsieci metali  $M$  [14,25]. Niestety, pomimo wielu lat intensywnych poszukiwań w dalszym ciągu nie udało się znaleźć optymalnego materiału katodowego. Wszystkie do tej pory używane materiały nie spełniają szeregu zakładanych wymagań [26]. Poszukiwanie alternatywnych rozwiązań w tym zakresie jest obecnie jednym z zasadniczych wyzwań stojących przed światem naukowym zajmującym się problemami tlenkowych ogniw paliwowych.

### c) Anoda

Anoda w tlenkowym ogniwie paliwowym jest odpowiedzialna za elektrochemiczne utlenianie wodoru. Protony powstające w trakcie tego procesu reagują z jonami tlenu transportowanymi przez elektrolit. W celu skutecznego i wydajnego działania, materiał, z którego wykonuje się anody, musi posiadać szereg właściwości. Powinien on charakteryzować się:

- wysoką aktywnością katalityczną reakcji utleniania wodoru,
- stabilnością,
- wysokim przewodnictwem elektronowym i jonowym,
- porowatością,
- dopasowaniem chemicznym i mechanicznym do pozostałych elementów ogniwa,
- odpornością na zanieczyszczenia.

Materiał anodowy powinien wykazywać stabilność chemiczną, i strukturalną, zachowując wszystkie swoje właściwości w okresie długotrwałego działania w wysokich temperaturach i atmosferze redukującej. Ze względu na zapewnienie niezawodności działania układu ogniwa paliwowego wskazane jest również zachowanie stabilności anody w warunkach atmosfery utleniającej. Jest to istotne w przypadku nagłego przerwania dopływu paliwa w czasie pracy systemu. Wysokie przewodnictwo z kolei zapewnia zminimalizowanie strat omowych, co prowadzi do wzrostu wydajności pracy ogniwa. Od materiałów anodowych tlenkowych ogniw paliwowych wymaga się

przewodnictwa elektronowego powyżej  $1 \text{ Scm}^{-1}$  w temperaturze pracy ogniwa [27]. Odpowiednia porowatość konieczna jest natomiast do zapewnienia wystarczającego dopływu paliwa, jak również umożliwia odprowadzanie pary wodnej będącej produktem zachodzących reakcji. Porowatość powinna być jak największa, przy czym należy dopilnować, aby wytrzymałość mechaniczna anody była odpowiednio duża, a poziom przewodności elektrycznej wystarczający. Zakłada się, że optymalna wartość porowatości anody powinna wynosić 30-40% [27]. Zarówno w czasie pracy układu, jak również w procesie jego produkcji, nie powinno dochodzić do reakcji chemicznych z pozostałymi komponentami (interkonektorem i elektrolitem). Również wartości współczynników rozszerzalności cieplnej (TEC – ang. Thermal Expansion Coefficient) wszystkich warstw powinny być zbliżone, zapobiegając tym samym powstawaniu naprężeń i pęknięć w czasie nagrzewania i chłodzenia systemu. Ponadto, komercyjne zastosowanie tlenkowych ogniw paliwowych wiąże się z doprowadzaniem do nich paliw, które mogą posiadać pewien poziom zanieczyszczeń. Przykładowo, zasilanie ogniwa paliwowego paliwami węglowodorowymi wystawia anodę na działanie występujących w nich związków siarki. Dlatego materiał anody musi być odporny na działanie siarki oraz nie powodować depozycji węgla.

#### d) Interkonektor

Interkonektor nie jest integralną częścią ogniwa paliwowego, jednak jest on niezbędnym elementem przy tworzeniu większych układów. Interkonektor ma za zadanie łączenie poszczególnych ogniw w stosy, umożliwiając jednocześnie swobodny przepływ prądu oraz gazów wprowadzanych i wyprowadzanych z ogniwa. W typowej planarnej konfiguracji stosu, tzn. kiedy poszczególne ogniwa tworzą strukturę „kanapkową”, interkonektor łączy katodę jednego ogniwa z anodą następnego. Wymaga to od materiału, z którego jest wykonany, wysokiej przewodności elektrycznej niezależnej od ciśnienia parcjalego tlenu oraz stabilności chemicznej jednocześnie w atmosferze utleniającej i redukującej. Konieczne jest także, aby był on nieprzepuszczalny dla gazów i nie dopuszczał do mieszania się paliwa i powietrza doprowadzanych do ogniwa.

Oczywiście interkonektory powinny posiadać również współczynnik rozszerzalności cieplnej dopasowany do pozostałych elementów układu. Materiały interkonektorowe stanowią poważne wyzwanie dla naukowców pracujących w dziedzinie tlenkowych ogniwo paliwowych. Pomimo intensywnych badań w dalszym ciągu nie dysponujemy materiałem spełniającym wszystkie wymagania. Obecnie najczęściej stosuje się domieszkowany chromian lantanu  $\text{LaCrO}_3$ , związek należący do grupy perowskitów. Podstawowym problemem tego materiału jest niedopasowanie do YSZ pod względem współczynnika rozszerzalności cieplnej. Innym, coraz bardziej powszechnym rozwiązaniem jest zastosowanie stali chromowej jako interkonektora [28], co wymaga obniżenia temperatury pracy ogniwa. Użycie stali prowadzi również do zatrutowania katody chromem, co powoduje szybki spadek jej wydajności pracy i w konsekwencji drastyczne skrócenie czasu pracy całego układu [29].

### 1.2.3. Główne kierunki badań i rozwoju

Obecnie technologia tlenkowych ogniwo paliwowych jest jedną z bardziej dynamicznie rozwijających się dziedzin technologii energetycznych. Obok ogniwo paliwowych z membraną polimerową (PEMFC), ogniwa SOFC stanowią obiecujący kierunek rozwoju ogniwo paliwowych. W ostatnich latach nastąpił znaczny postęp w trwałości i wydajności układów SOFC, spowodowany głównie postępami w procesach produkcyjnych układów. Udało się między innymi zmniejszyć oporność właściwą ogniwa (w szczególności warstwy elektrolitu), co w konsekwencji spowodowało możliwość obniżenia temperatury pracy. Mniejsza temperatura pracy umożliwi wykorzystanie tańszych materiałów (np. stali jako interkonektora), co z kolei wiąże się ze wzrostem opłacalności stosowania układów ogniwo paliwowych. Jednak w dalszym ciągu nie udało się uzyskać systemów gwarantujących zachowanie konkurencyjności ekonomicznej w porównaniu do tradycyjnych źródeł energii.

Szeroki zakres prac nad rozwojem tlenkowych ogniwo paliwowych prowadzony jest na czterech zasadniczych poziomach, począwszy od poziomu najbardziej podstawowego, zajmującego się wyjaśnieniem i opisem fundamentalnych procesów zachodzących

w czasie pracy ogniwa. Kolejny stanowią badania nad ulepszeniem istniejących lub opracowaniem nowych materiałów zapewniających tanie i wydajne funkcjonowanie ogniwa. Trzecim poziomem prac nad technologią SOFC jest optymalizacja sposobu produkcji i geometrii pojedynczego ogniwa, jak również architektury całych stosów. Ostatnim, najbardziej ogólnym obszarem prac i badań jest problem konstrukcji całych układów łączących ogniwo paliwowe z systemami kontroli, dostarczania paliwa, produkcji i odzyskiwania ciepła, itd.

Pomimo wielu lat intensywnych badań nad technologią ogniwo paliwowych nadal nie potrafimy w pełni opisać oraz zrozumieć wszystkich zjawisk i procesów zachodzących w trakcie produkcji i pracy układów ogniwo paliwowych. Szczególnymi wyzwaniem są tu opisy zjawisk związanych z zanieczyszczeniami, zarówno paliwa, jak i materiałów, z których wykonuje się elementy układu. Czasami nawet niewielka ilość niepożądanego czynnika może dramatycznie zmienić funkcjonowanie całego systemu. W związku z tym, konieczne jest nabywanie w drodze doświadczeń coraz to większej wiedzy na ten temat. Pozwoli to na opracowanie systemów odpornych na zanieczyszczenia lub chociaż ograniczających niepożądane skutki ich obecności.

Kolejnymi zjawiskami wymagającymi pełnego opisu są zagadnienia związane z procesami zachodzącymi pomiędzy coraz cieńszymi warstwami komponentów ogniwa. Dążenie do redukcji oporności właściwej układu i tym samym do zwiększenia wydajności działania systemu wiąże się ze zmniejszeniem rozmiarów poszczególnych warstw ogniwa. Obecne technologie pozwalają na osiągnięcie grubości warstw rzędu nanometrów [30]. Struktury o takich rozmiarach mogą zachowywać się w sposób zupełnie odmienny od układów zbudowanych w większej skali. W celu pełnego wykorzystania zalet wynikających z budowy nanoukładów konieczny jest kompleksowy opis procesów zachodzących w tych warunkach.

Większość materiałów wykorzystywana w systemach tlenkowych ogniwo paliwowych jest znana i używana od lat, jednak oczekiwania stawiane przed tymi urządzeniami wymuszają konieczność dostosowania właściwości materiałów do nowych warunków. Chodzi tu przede wszystkim o zmniejszenie temperatury działania układu. Istnieją dwa

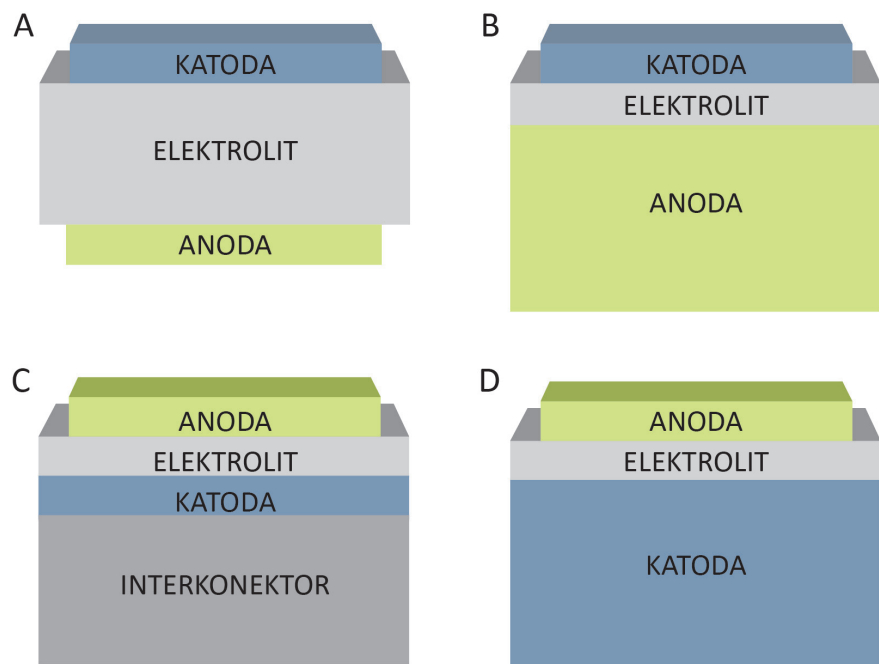


zasadnicze trendy w realizacji tego celu. Pierwszy polega na modyfikacji istniejących i sprawdzonych już materiałów mającej na celu dostosowanie ich właściwości do nowych wymagań. Druga koncepcja to opracowanie nowych związków posiadających wymagane parametry.

Oprócz rozwiązania problemów z zakresu badań podstawowych, komercyjne zastosowanie tlenkowych ogniw paliwowych wymaga również opracowania technologii produkcji systemów na skalę przemysłową. Wiąże się to z rozwiązaniem kilku zasadniczych dylematów dotyczących wyboru sposobu produkcji, konstrukcji ogniwa, jak również geometrii baterii ogniw. Ze względu na dosyć skomplikowany układ warstw w ogniwie, które charakteryzują się różnymi właściwościami, trudne jest przeniesienie procesu wytwarzania ogniw w warunkach laboratoryjnych do przemysłowych. Podstawowym wyzwaniem jest opracowanie taniej i wydajnej metody, która umożliwi wytwarzanie wielowarstwowych struktur. Do dyspozycji jest kilka sposobów, które można podzielić na dwie główne grupy: metody chemiczno-fizyczne oraz metody ceramiczne. Metody obróbki ceramicznej to m.in. odlewanie folii, sitodruk, wytłaczanie itd. Wszystkie one wymagają spiekania wytworzonych warstw, co wiąże się z możliwością zajścia nieporządných reakcji, jak również może prowadzić do powstawania naprężeń i defektów. Wypiekania można uniknąć stosując metody chemiczno-fizyczne, takie jak: osadzanie próżniowe, napyłanie, osadzanie za pomocą lasera lub plazmy i innych. Niestety, metody te są zdecydowanie droższe i stosowanie ich na szeroką skalę przemysłową wydaje się być dość problematyczne.

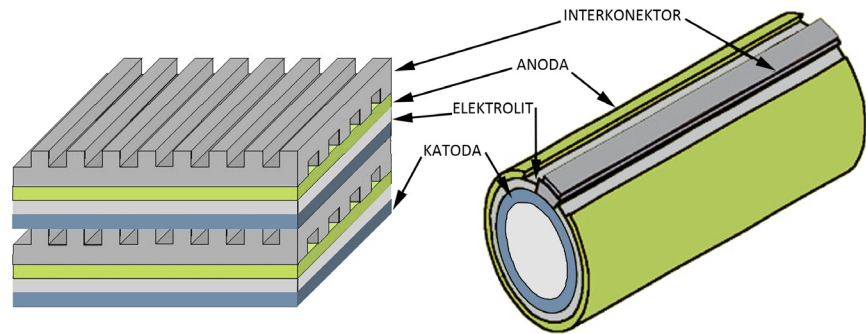
Równocześnie z opracowywaniem technologii produkcji trwają również badania i dyskusje na temat wyboru odpowiedniej podstawy ogniwa. Zazwyczaj jeden z elementów układu jest zdecydowanie grubszy od pozostałych i stanowi tym samym podstawę stabilności mechanicznej. Zazwyczaj warstwa, na której zbudowane jest ogniwo, ma grubość rzędu dziesiątych części milimetra, natomiast pozostałe warstwy są grubości kilku lub kilkunastu mikrometrów. Na rysunku 6 przedstawiono cztery schematy tlenkowych ogniw paliwowych, w których funkcję podstaw stanowią elektrolit, anoda, katoda i interkonektor. Pierwotnie tlenkowe ogniwa paliwowe budowane były

w oparciu o elektrolit. Spowodowane to było koniecznością wytworzenia litej warstwy, uniemożliwiającej mieszanie się gazów. Dostępne wówczas technologie wymuszały konieczność formowania stosunkowo grubego elektrolitu, co automatycznie prowadziło do przejścia przez niego funkcji konstrukcyjnych. Jednak technologie wytwarzania cienkich i litych warstw zostały na tyle rozwinięte, iż obecnie każdy z elementów stosu może pełnić funkcje podstawy.



Rys.6. Przykłady budowy planarnych układów tlenkowych ogniw paliwowych opartych o elektrolit (A), anodę (B), interkonektor (C) i katodę (D)

W celu efektywnego wykorzystania ogniw paliwowych konieczne jest łączenie ich w większe systemy. Sposób, w jaki są one połączone, determinuje geometrię samego ogniwa. Zasadniczo możemy wyróżnić dwa podstawowe typy: ogniwa w układzie planarnym i cylindrycznym. Ich schematy zostały pokazane na rysunku 7. Baterie ogniw cylindrycznych charakteryzują się stosunkowo prostymi systemami przepływu gazów, jednak posiadają relatywnie wysoki opór wewnętrzny i osiągają dużo niższy, w porównaniu z układami planarnymi, stosunek mocy do objętości. Planarne układy są bardziej kompaktowe i mają znacznie niższe straty omowe, jednak posiadają zdecydowanie gorsze właściwości mechaniczne i termo-mechaniczne.



*Rys.7. Schemat budowy planarnego i cylindrycznego tlenkowego ogniwa paliwowego*

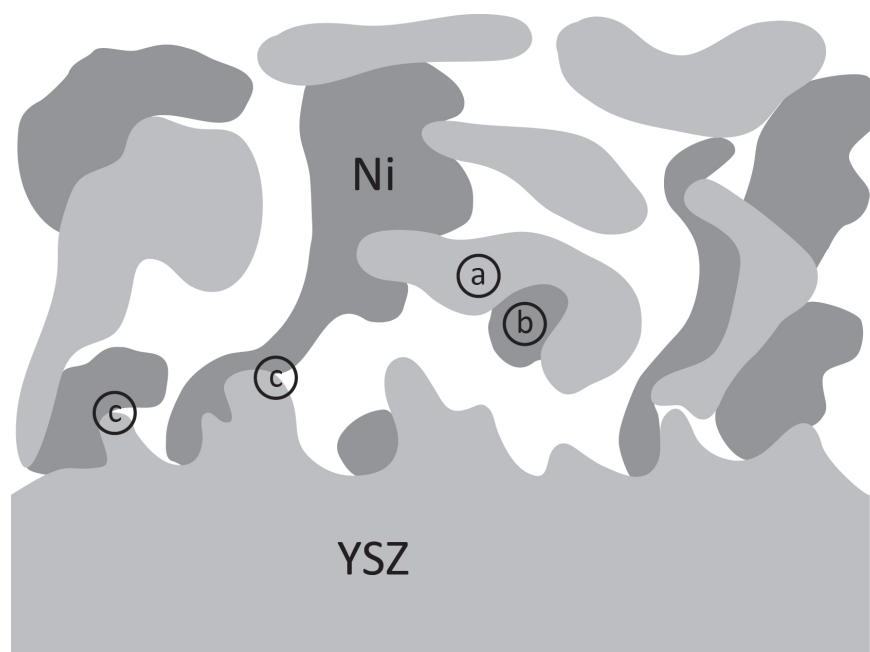
Ostatecznym wyzwaniem przed wprowadzeniem systemów SOFC do powszechnego użytku jest zaprojektowanie i budowa całego systemu pracującego jako integralne źródło energii elektrycznej. Większość prac prowadzonych na tym etapie odbywa się w przemysłowych laboratoriach firm zajmujących się tą tematyką. Ze względu na tajemnicę handlową nie ma łatwego dostępu do informacji na temat problemów i szczegółowych rozwiązań. Można przypuszczać, że podstawowymi ograniczeniami są systemy doprowadzania i reformingu paliwa, systemy kontrolne umożliwiające płynne i szybkie załączanie oraz wyłączanie systemu, niezawodność pracy i inne. Również wiele problemów może powstawać w wyniku konkretnych zastosowań ogniw (np. problem ciężaru w przypadku urządzeń przenośnych etc.).

Pomimo tych wszystkich kwestii, ilość ośrodków naukowych, które pracują nad tą tematyką, jak również ilość pieniędzy przeznaczonych na rozwój technologii ogniw paliwowych, daje nadzieje na szybkie wdrożenie owych systemów do powszechnego użytku.

## 2. MATERIAŁY ANODOWE TLENKOWYCH OGNIW PALIWOWYCH

### 2.1. Cermet nikłowy - zalety, wady i ograniczenia

Nikiel ma doskonałe właściwości katalityczne utleniania wodoru. Jako metal posiada wysokie przewodnictwo elektryczne potrzebne do zapewnienia transportu elektronów z miejsca reakcji anody do interkonektora. Jednak niedopasowany współczynnik rozszerzalności termicznej niklu do elektrolitu uniemożliwia stosowanie porowatych warstw metalu jako anody. Częściowym rozwiązaniem tego problemu jest kompozyt metaliczno – ceramiczny (cermet), w którym nikiel jest połączony z materiałem elektrolitowym (tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru) tworząc tzw. cermet nikłowy (Ni/YSZ). W układzie tym nikiel zapewnia przewodnictwo elektryczne (musi zostać przekroczony próg perkolacji) oraz tworzy centra reakcji katalitycznych. YSZ natomiast, stanowi matrycę dla cząstek niklu oraz zapewnia dopasowanie do warstwy elektrolitu. YSZ jako przewodnik jonowy zapewnia również transport jonów tlenowych w takim układzie, co prowadzi do zwiększenia aktywnej powierzchni reakcji katalitycznych anody (rysunek 8). Wydajność pracy anody cermetowej znacząco zależy od jej mikrostruktury,



Rys.8. Model pokazujący granicę trzech faz w cermetie nikłowym. W obszarze (a) YSZ nie zwiększa granicy trzech faz, gdyż nie jest połączony z warstwą elektrolitu, w obszarze (b) granula niklu nie stanowi obszaru aktywnego katalitycznie, ze względu na brak możliwości odprowadzenia elektronów, punkt (c) przedstawia przykładowy punkt styku trzech faz, na którym możliwa jest reakcja katalityczna

która wpływa na próg perkolacji układu. Jest to niezbędne do zapewnienia jak największej powierzchni aktywnej katalitycznie, gdzie dostarczone są substraty reakcji - jony tlenowe i wodór, jak również odprowadzone są produkty - elektrony i woda.

W obecnie pracujących tlenkowych ogniwach paliwowych, wykorzystujących tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru jako elektrolit, cermet nikłowy jest najpowszechniej stosowanym materiałem anodowym. Zazwyczaj kompozyt ten zawiera 40% do 60% niklu. Przygotowuje się go z mieszaniny tlenku niklu i YSZ, po czym tlenek niklu jest redukowany do metalicznego Ni w trakcie pracy ogniwa. Mimo częstego wykorzystania tego materiału posiada on szereg wad, które w znaczący sposób uniemożliwiają rozpowszechnienie technologii SOFC.

Podstawowym problemem anod nikłowych jest ich bardzo niska odporność na zanieczyszczenia związkami siarki. Już przy stężeniach na poziomie 50 ppb  $H_2S$  w temperaturze  $750^{\circ}C$  następuje zatrucie anody poprzez tworzenie siarczków niklu, skutkujące drastycznym pogorszeniem wydajności pracy ogniwa [31]. Problem zatrucia siarką wymusza prowadzenie procesu odsiarczania paliwa, co znacznie komplikuje układ i podnosi koszty wytwarzania systemów SOFC. Kolejnym problemem pojawiającym się w przypadku zastosowania paliw węglowodorowych jest osadzanie się węgla na powierzchni elektrody. Spowodowane jest to wysoką efektywnością procesu katalitycznego rozpadu węglowodorów na niklu. Osadzanie się węgla praktycznie wyklucza użycie bezpośredniego zasilania ogniwa węglowodorami jako paliwem. W konsekwencji, wykorzystanie paliw węglowodorowych wymaga zastosowania zewnętrznego systemu reformingu, co podobnie jak układ odsiarczający, komplikuje budowę, zmniejsza niezawodność i zwiększa koszty produkcji, ograniczając tym samym konkurencyjność ekonomiczną technologii.

Ze względu na szybkie utlenianie się niklu, które prowadzi do znaczącego wzrostu objętości (ponad 30%), cermet nikłowy wykazuje niską stabilność w procesach utleniania i redukcji [32]. Zmiana objętości powoduje powstawanie naprężeń i osłabienie mechaniczne anody prowadzące w konsekwencji do jej zniszczenia. Szczególnie newralgicznymi procesami są włączanie i wyłączenie ogniwa, podczas

których anoda może być narażona na działanie atmosfery utleniającej. Czas życia ogniwa paliwowego wykorzystującego anodę niklową jest ponadto ograniczony przez proces aglomeracji niklu. Rozdyspergowane cząsteczki niklu w wyniku długotrwałej ekspozycji na wysoką temperaturę dążą do aglomeracji, tworząc większe granule, co prowadzi do zmniejszenia się powierzchni aktywnej anody, powodując tym samym spadek wydajności pracy.

Warto również wspomnieć, że istotnym zarzutem przemawiającym przeciwko wykorzystaniu cermetu niklowego w powszechnej produkcji ogniw tlenkowych jest toksyczność tlenku niklu stosowanego na etapie przygotowania anody. Używanie substancji niebezpiecznych w procesach produkcyjnych znacznie podnosi koszty wytwarzania. Nie bez znaczenia może okazać się też negatywny odbiór urządzenia przez klientów. Używanie toksycznych składników do budowy ogniwa jest sprzeczne z ideą ekologicznego źródła ogólnodostępnej energii.

Z drugiej strony, Ni/YSZ jest materiałem, którego właściwości anodowe jak do tej pory nie mają sobie równych. Jest on w chwili obecnej najczęściej wykorzystywaną anodą w tlenkowych ogniwach paliwowych. Jednak ze względu na wspomniane powyżej ograniczenia użycie cermetu niklowego nie ma przyszłości w komercyjnym zastosowaniu. Istnieje więc silna potrzeba opracowania nowego materiału anodowego, który posiadając podobne właściwości elektrochemiczne, będzie mógł być wykorzystywany w systemach zasilanych bezpośrednio węglowodorami, a czas jego stabilnej pracy pozwoli osiągnąć konkurencyjny do innych układów bilans ekonomiczny.

## 2.2. Alternatywne materiały anodowe

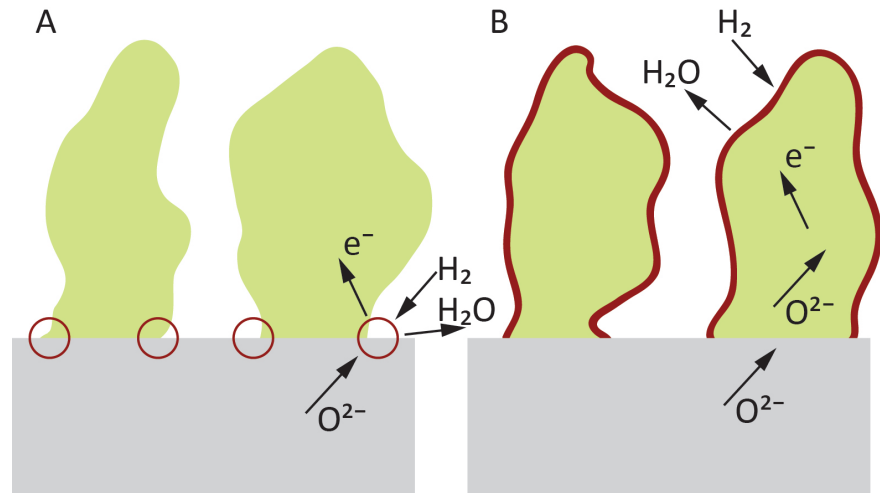
Ograniczenia cermetu niklowego wymuszają poszukiwanie nowych, alternatywnych materiałów anodowych. Głównym obszarem zainteresowania w tej dziedzinie są mieszane tlenki metali. Wynika to z przekonania, że zapewnią one znacznie większą odporność na zanieczyszczenia. Ze względu na konieczność uzyskania wysokiej przewodności elektrycznej oraz stabilności, szczególną uwagę poświęca się materiałom o strukturze perowskitu. Charakteryzują się one wyjątkową stabilnością w wysokich temperaturach,

a ich właściwości elektryczne można stosunkowo łatwo modyfikować poprzez odpowiednie domieszkowanie struktury. Badania nad wykorzystaniem perowskitów jako materiałów anodowych sięgają lat 90-tych XX wieku, kiedy to pojawiły się publikacje Moosa [33] na temat tytanianu strontu domieszkowanego lantanem i prace Irvina [34,35], opisujące wpływ lantanu i niobu na właściwości  $\text{SrTiO}_3$ . Obecnie wiele ośrodków na świecie zajmuje się modyfikacją struktury  $\text{SrTiO}_3$ . Między innymi grupa Zhao [36,37] z Pekinu prowadzi badania nad wpływem domieszkowania itrem i skandem. Zespół z uniwersytetu w Risø w Danii [38,39] bada wpływ domieszkowania niobem, jak również wpływ deficytu strontu w strukturze na zmianę właściwości materiału. Oprócz tytanianów, w kręgu zainteresowań materiałów anodowych znalazły się również chromiany domieszkowane Fe, V, Ni [40] oraz mieszane struktury chromianowo – manganowe. W tej grupie dobrym przykładem są obiecujące wyniki opublikowane przez Gauthiera i Lay [41], dotyczące wykorzystania  $(\text{La/Sr})_{1-x}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  jako stabilnej anody pracującej przy bezpośrednim zasilaniu metanem. Wiele innych materiałów perowskitowych i o strukturze podwójnego perowskitu branych jest pod uwagę jako rozwiązanie problemów związanych z ograniczeniami anody cermetowej. Ogólne wnioski płynące z prowadzonych badań są takie, że struktury te na drodze odpowiedniej modyfikacji pozwalają osiągnąć dostatecznie dużą przewodność elektryczną a także odpowiednią stabilność i odporność na zanieczyszczenia. Wykazują też niezwykle wysoką odporność na zatrucie siarką. Termodynamiczne obliczenia, jak również przeprowadzone badania, pokazują stabilność struktur  $\text{SrTiO}_3$  w czasie długotrwałego oddziaływania z siarkowodorem nawet przy stężeniu rzędu 10% [42]. Problemem natomiast pozostaje zbyt małe przewodnictwo jonowe materiału i przede wszystkim niska aktywność katalityczna.

Inną alternatywną grupą materiałów rozważanych jako anody w ogniwach SOFC są mieszane przewodniki elektronowo-jonowe (MIEC – ang. Mixed Ionic and Electronic Conductor). Jednoczesne posiadanie składowej jonowej i elektronowej przewodnictwa elektrycznego znacząco wpływa na zwiększenie efektywności anody poprzez wzrost granicy trzech faz, na których zachodzą reakcje anodowe. Schemat ilustrujący różnicę



granicy trzech faz materiałów przewodzących elektronowo i mieszanych przewodników jonowo-elektronowych przedstawia rysunek 9.



Rys.9. Schemat ilustrujący powierzchnię aktywnej anody (obszar zaznaczony kolorem czerwonym) w przypadku przewodnika elektronowego (A) i mieszanego przewodnika jonowo-elektronowego B

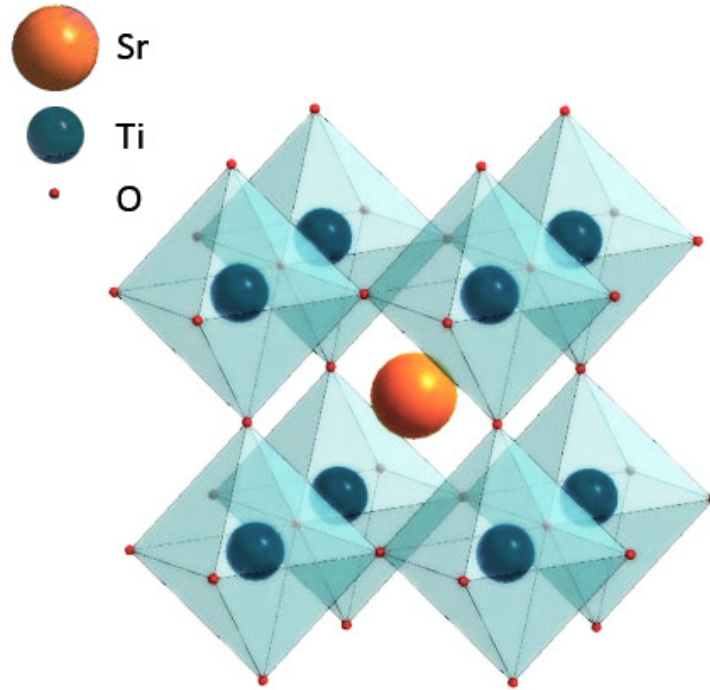
Wśród materiałów MIEC najbardziej obiecującym materiałem anodowym jest posiadający strukturę fluorytu domieszkowany tlenek ceru. Domieszkowany gadolinem tlenek ceru użyty jako anoda przez zespół Mariny [43] charakteryzuje się dużo wyższą, w porównaniu do cermetu niklowego, odpornością na osadzanie się węgla przy bezpośrednim zasilaniu metanem. Uchida i współpracownicy użyli  $CeO_2$  domieszkowanego samarem, który dodatkowo został nasycony niklem w celu poprawienia wydajności reakcji anodowych [44,45]. Jednak generalnie anody wykonane z mieszanych przewodników charakteryzują się niewystarczającym przewodnictwem elektronowym, oraz zbyt małą aktywnością katalityczną.

Wyniki dotychczasowych badań nie rozwiązują definitywnie problemu materiału anodowego ogniw paliwowych typu SOFC. Żaden z proponowanych związków nie posiada wszystkich niezbędnych właściwości zapewniających efektywne działanie układu, a także umożliwiających rozpowszechnienie technologii ogniw paliwowych na szeroką skalę. Obecnie, obiecującym rozwiązaniem jest zastosowanie układów kompozytowych, w których zapewnione zostanie zarówno przewodnictwo elektryczne i jonowe, jak i wysoka aktywność katalityczna połączona ze stabilnością i odpornością na zanieczyszczenia.

### 3. TYTANIAN STRONTU

### 3.1. Właściwości

Tytanian strontu  $\text{SrTiO}_3$  w temperaturze pokojowej posiada sześcienną strukturę perowskitu. Struktura ta o wzorze ogólnym  $\text{ABO}_3$  została przedstawiona na rysunku 10.



Rys.10. Schemat komórki elementarnej tytanianu strontu

W strukturze tej mniejsze jony tytanowe  $\text{Ti}^{4+}$  (o promieniu jonowym 0,056 nm) zajmują pozycje w wierzchołkach sześciannu tworząc podsieć B. Każdy z nich jest otoczony przez sześć jonów tlenowych  $\text{O}^{2-}$  zlokalizowanych na środkach krawędzi komórki, co prowadzi do formowania się ośmiościennych struktur  $\text{TiO}_6$  (zaznaczonych na rysunku 10). Większe jony strontowe  $\text{Sr}^{2+}$  (o promieniu jonowym 0,132 nm) są zlokalizowane w środku sześciannu tworząc podsieć A. Długość boku komórki elementarnej tytanianu strontu wynosi 0,3905 nm. W niższych temperaturach obserwuje się występowanie przejść fazowych: w temperaturze 110 K ze struktury sześciennej na tetragonalną, a w temperaturze 65 K z tetragonalnej na rombową.

Stechiometryczny tytanian strontu ( $\text{Sr}/\text{Ti}=1$ ,  $\text{O}/\text{Sr}=3$ ) jest izolatorem o przerwie energetycznej wynoszącej 3,2 eV w temperaturze 0 K. Wierzchołek pasma walencyjnego jest tworzony głównie przez stany  $2p$  tlenu, natomiast dół pasma przewodzenia jest zdominowany przez stany  $3d$  tytanu. Struktura  $\text{SrTiO}_3$  posiada mieszane wiązania

kowalencyjno-jonowe. Hybrydyzacja stanów  $O-2p$  ze stanami  $Ti-3d$  prowadzi do powstania wiązań kowalencyjnych, natomiast wiązania pomiędzy jonami  $Sr^{2+}$  i  $O^{2-}$  mają charakter typowo jonowy. Zubożony w tlen tytanian strontu jest przewodnikiem elektronowym, a w temperaturze poniżej 0,35 K przechodzi do stanu nadprzewodzącego [46]

### 3.2. Modyfikacja struktury

Do opisu defektów struktury wykorzystano notację Krögera-Vinka. W notacji tej każdy defekt struktury reprezentowany jest przez symbol główny, indeks dolny i górny. Symbol główny oznacza jon, bądź jego brak w strukturze, indeks dolny opisuje miejsce w strukturze zajmowane przez obiekt opisany symbolem głównym, natomiast indeks górny jego względny ładunek w odniesieniu do idealnej sieci. Ładunek dodatni oznaczony jest kropką ( $A^{\bullet}$ ), ładunek ujemny przecinkiem ( $A'$ ), natomiast symbol ( $A^x$ ) oznacza elektroobojętność defektu.

Powstawanie defektów struktury może zachodzić samoistnie, z powodu termodynamicznej stabilności układu, może też być wymuszone poprzez wprowadzenie do struktury domieszek. Najważniejszym kryterium przy wprowadzaniu obcych atomów do struktury jest zbliżony promień jonowy atomów. Ze względu na konieczność zachowania elektroobojętności całego układu wprowadzenie domieszek zarówno donorowych jak i akceptorowych wymusza powstanie dodatkowych defektów, posiadających przeciwne ładunki elektryczne. Domieszki posiadające wyższy stopień utlenienia niż atomy struktury pełnią funkcję donorów. Wprowadzenie domieszek donorowych powoduje powstanie nadmiaru ładunków dodatnich podsieci perowskitu, na przykład podstawienie  $La^{3+}$  za  $Sr^{2+}$  w podsieci strontu ( $La_{Sr}^{\bullet}$ ), lub  $Nb^{5+}$  za  $Ti^{4+}$  w podsieci tytanu ( $Nb_{Ti}^{\bullet}$ ). Podobnie zastąpienie w strukturze jonów o niższym stopniu utlenienia - domieszkowanie akceptorowe prowadzi do powstania nadmiaru ładunków ujemnych w domieszkowanej podsieci. Przykładem może być podstawienie jonów  $Fe^{3+}$  w miejsce  $Ti^{4+}$  ( $Fe'_{Ti}$ ) lub  $Na^{+}$  w miejsce  $Sr^{2+}$  ( $Na'_{Sr}$ ).

Innym czynnikiem powodującym powstawanie defektów jest zmiana ciśnienia parcjalego tlenu. Może ona prowadzić do zwiększenia lub zmniejszenia się ilości tlenu w strukturze tytanianu strontu. Proces ten przebiega zgodnie z reakcją:



Przy niskim stężeniu tlenu reakcja zachodzi od strony lewej do prawej powodując powstanie wakancji tlenowych. Natomiast wysokie ciśnienie parcjale tlenu prowadzi do wbudowywania się tlenu w strukturę. W warunkach równowagi termodynamicznej zgodnie z równaniem Guldberga –Waagego stężenie wakancji tlenowych można opisać wzorem:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \frac{K_{red}}{z^2 p(O_2)^{1/2}}, \quad (3.2)$$

gdzie  $z$  jest ilością elektronów biorących udział w reakcji, zaś  $p(O_2)$  oznacza ciśnienie parcjale tlenu. Stała równowagi chemicznej  $K_{red}$  jest proporcjonalna do entalpii swobodnej procesu redukcji:

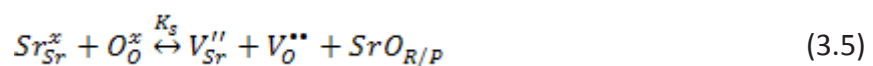
$$K_{red} = K_{red}^0 e^{-\frac{\Delta H_{red}}{kT}}. \quad (3.3)$$

Kolejnym procesem prowadzącym do powstania defektów w strukturze są procesy generacji i rekombinacji par elektron–dziura przez przerwę energetyczną. Koncentrację elektronów i dziur można opisać korzystając z prawa działania mas równaniem:

$$n \cdot p = K_i e^{-\frac{E_g}{kT}}, \quad (3.4)$$

gdzie  $n$  oznacza koncentrację elektronów,  $p$  koncentrację dziur,  $E_g$  wartość przerwy energetycznej (w przypadku  $SrTiO_3$   $E_g = 3,2$  eV).

Powstawanie defektów Schottky'ego prowadzi do jednoczesnego tworzenia zarówno wakancji kationowych jak i anionowych. W przypadku tytanianu strontu są to wakancje w położeniach strontu  $V_{Sr}''$  i tlenu  $V_O^{\bullet\bullet}$ , zaś tworzenie wakancji tytanu  $V_{Ti}''''$  nie jest zazwyczaj rozpatrywane ze względu na wysoką energię potrzebną do ich postawiania. Tak więc reakcje Shottky'ego można zapisać jako:



Powstająca w wyniku tej reakcji faza SrO należy do fazy Ruddlesdena-Poppera (oznaczenie  $\text{SrO}_{\text{R/P}}$ ) i stanowić może, w zależności od warunków, źródło strontu lub wakancji strontowych w strukturze. Uprozczone równanie prawa działania mas, zakładające stałą koncentrację fazy  $\text{SrO}_{\text{R/P}}$ , wygląda następująco:

$$[V_{\text{Sr}}''] [V_{\text{O}}^{**}] = K_i^0 e^{-\frac{H_s}{kT}}, \quad (3.6)$$

gdzie  $H_s$  jest entalpią powstawania defektów Schottky'ego.

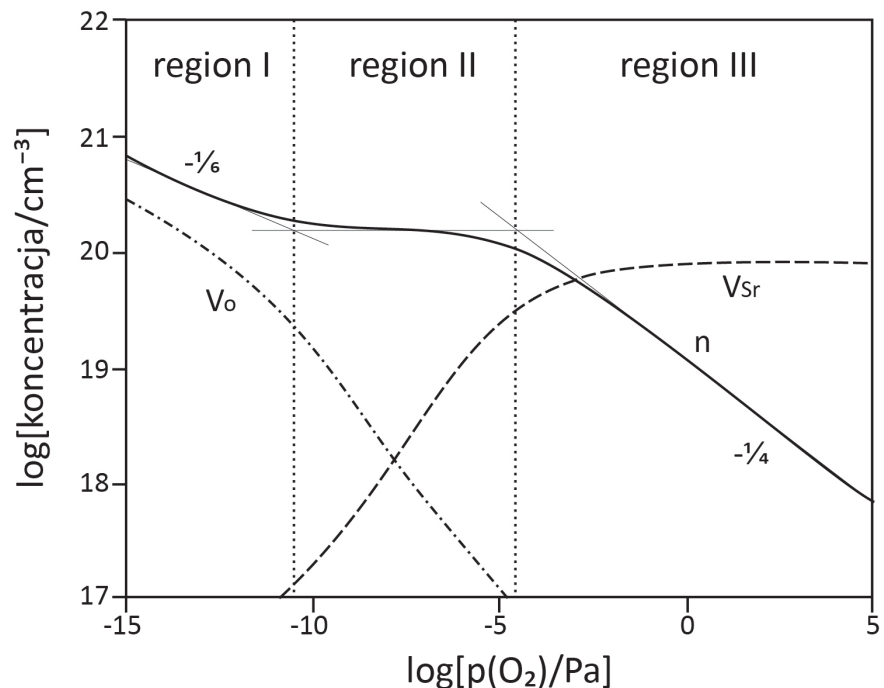
Dla wszystkich opisanych powyżej defektów struktur można zapisać ogólny warunek elektroobojętności:

$$2[V_{\text{Sr}}'''] + [A'] + n = 2[V_{\text{O}}^{**}] + [D'] + p, \quad (3.7)$$

gdzie  $[A']$  i  $[D']$  oznaczają odpowiednio koncentrację domieszek akceptorowych i donorowych.

### 3.2.1. Analiza defektów domieszkowanego donorowo tytanianu strontu

Zmianę koncentracji wakancji tlenowych, wakancji w położeniu strontu i swobodnych elektronów związku  $\text{SrTiO}_3$  domieszkowanego donorowo w zależności od ciśnienia parcjalego tlenu zilustrowano na rysunku 11.

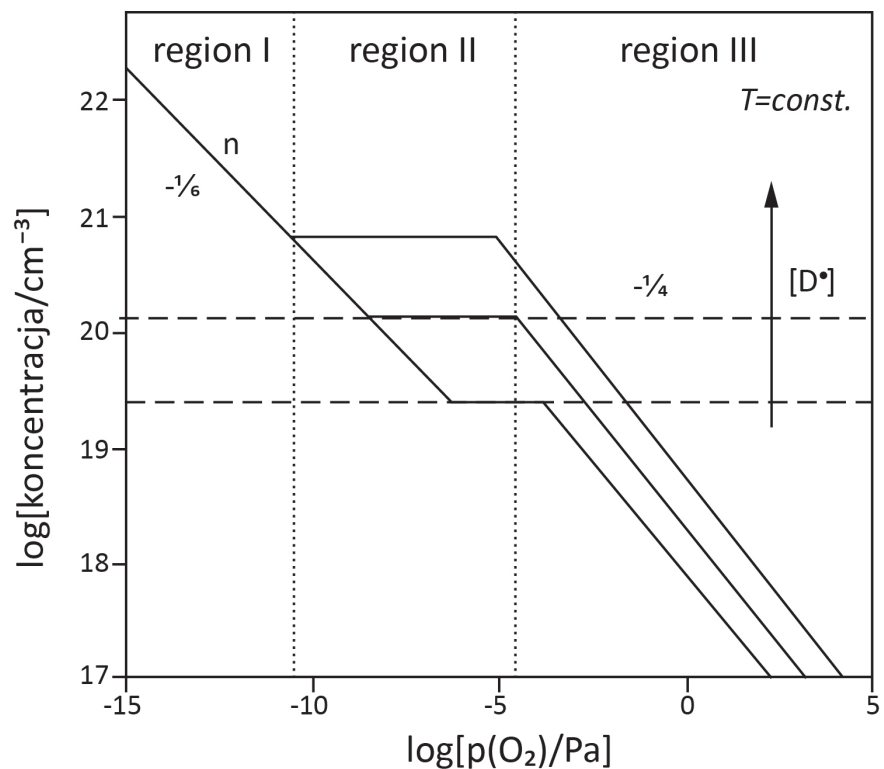


Rys.11. Koncentracja defektów struktury i elektronów w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu.  $V_{\text{O}}$  odpowiada wakancjom tlenowym,  $V_{\text{Sr}}$  wakancjom strontowym, a  $n$  swobodnym elektronom [47]

W zakresie niskich ciśnień parcyjnych tlenu dominującym defektem struktury są wakancje tlenowe, których koncentracja maleje wraz ze wzrostem ciśnienia parcyjnego tlenu, natomiast wakancje strontowe zaczynają odgrywać znaczenie w zakresie wysokich ciśnień tlenu. Zakładając pomijalnie mały wpływ przewodnictwa jonowego, niezależnego od ciśnienia parcyjnego tlenu, na przewodnictwo elektryczne materiału, całkowite przewodnictwo elektryczne zależy wyłącznie od koncentracji i ruchliwości elektronów  $\mu_n$  i dziur  $\mu_p$ , czyli:

$$\sigma = e(n\mu_n + p\mu_p). \quad (3.8)$$

Zmiana koncentracji nośników ładunku domieszkowanego donorowo tytanianu strontu została pokazana na rysunku 12.



Rys.12. Koncentracja nośników tytanianu strontu domieszkowanego donorowo w funkcji ciśnienia parcyjnego tlenu. Na rysunku przedstawiono zależność dla stałej temperatury trzech różnych koncentracji domieszek [47]

Jak widać na rysunku 12, w zależności  $n(p(O_2))$  można wyróżnić trzy zasadnicze obszary. Dla niskich ciśnień tlenu  $p(O_2)$  (region I na rysunkach 11 i 12) powstawanie

wakancji tlenowych jest dominującym efektem, w związku z tym równanie 3.7 można uprościć do postaci:

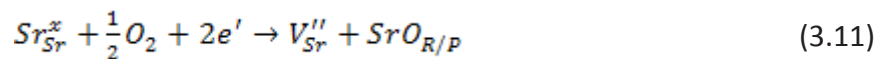
$$n \approx 2[V_O^{\bullet\bullet}] \quad (3.9)$$

Podstawiając do wzoru 3.8 równania 3.2 i 3.9 otrzymujemy wartość przewodności elektrycznej proporcjonalną do  $p(O_2)^{-1/6}$ . W obszarze średniego ciśnienia parcjalego tlenu (region II) ilość wakancji tlenowych jest pomijalnie mała w porównaniu z ilością wprowadzonych domieszek donorowych, w związku z tym równanie 3.7 przyjmuje postać:

$$n \approx 2[D^{\bullet}] \quad (3.10)$$

Przewodnictwo elektryczne w tym obszarze zależy więc od ilości wprowadzonych domieszek i zależy od temperatury ruchliwości nośników, nie zależy natomiast od  $p(O_2)$ .

W ostatnim obszarze, wysokich ciśnieniach parcjalego tlenu (region III), ładunki pochodzące z domieszkowania donorowego są równoważone poprzez wakancje strontu. Powstanie tych wakancji związane jest z uwolnieniem strontu ze struktury i prowadzi do powstawania fazy Ruddlesdena-Poppera:



Równanie elektroobojętności związku w tym przypadku przyjmuje postać:

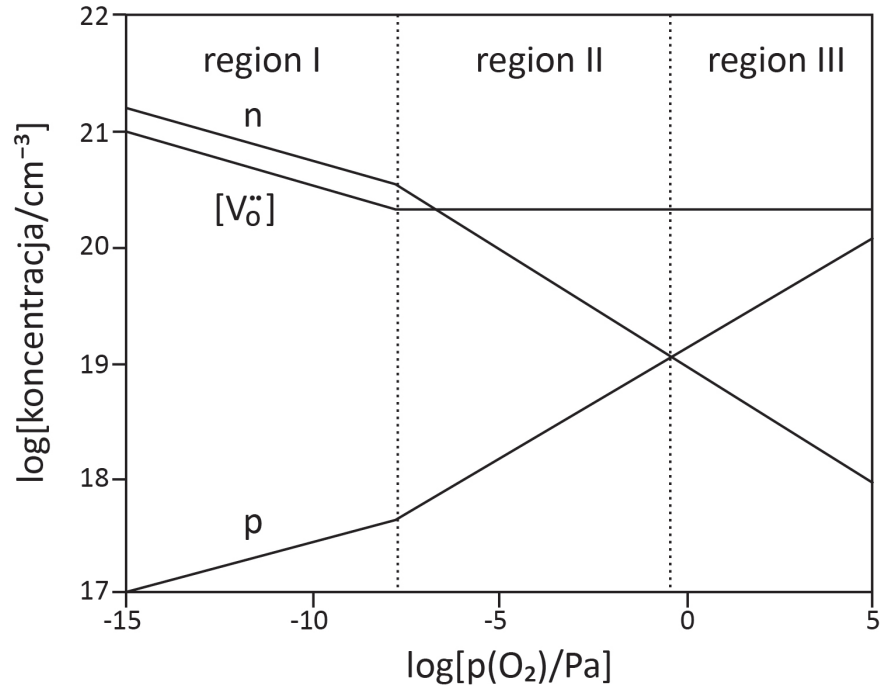
$$2[V_{Sr}'''] = [D^{\bullet}] \quad (3.12)$$

co wraz z równaniami 3.2, 3.6 i 3.8 pokazuje, że przewodność elektryczna w tym obszarze jest proporcjonalna do  $p(O_2)^{-1/4}$ .

### 3.2.2. Analiza defektów niedomieszkowanego i domieszkowanego akceptorowo $SrTiO_3$

Ponieważ nawet „czysty” tytanian strontu posiada w naturalny sposób zanieczyszczenia typu akceptorowego, takie jak  $Fe_{Sr}'$  [48], rozpatrywanie zachowania się związku niedomieszkowanego i domieszkowanego akceptorowo jest w gruncie rzeczy tożsame. Tak samo jak w przypadku domieszkowania donorowego, głównym czynnikiem wpływającym na zmianę koncentracji defektów, a tym samym na właściwości elektryczne, jest ciśnienie parcjale tlenu. Zmiany te przedstawiono na rysunku 13.





Rys.13. Koncentracja domieszek tytanianu strontu domieszkowanego akceptorowo w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu [47]

W bardzo niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu decydujące znaczenie mają koncentracje wakancji tlenowych i elektronów. Dokładnie tak samo jak w przypadku domieszkowania donorowego, przewodność elektryczna jest proporcjonalna do  $p(\text{O}_2)^{-1/6}$  i jest niezależna od koncentracji domieszek. Przy zwiększeniu ciśnienia parcjalnego tlenu, koncentracja elektronów znacznie maleje, a defekty akceptorowe, zarówno wprowadzone do struktury, jak i wynikające z wakancji strontowych, są równoważone poprzez wakancje tlenowe. Równanie elektroobojętności w tym przypadku można zapisać w postaci:

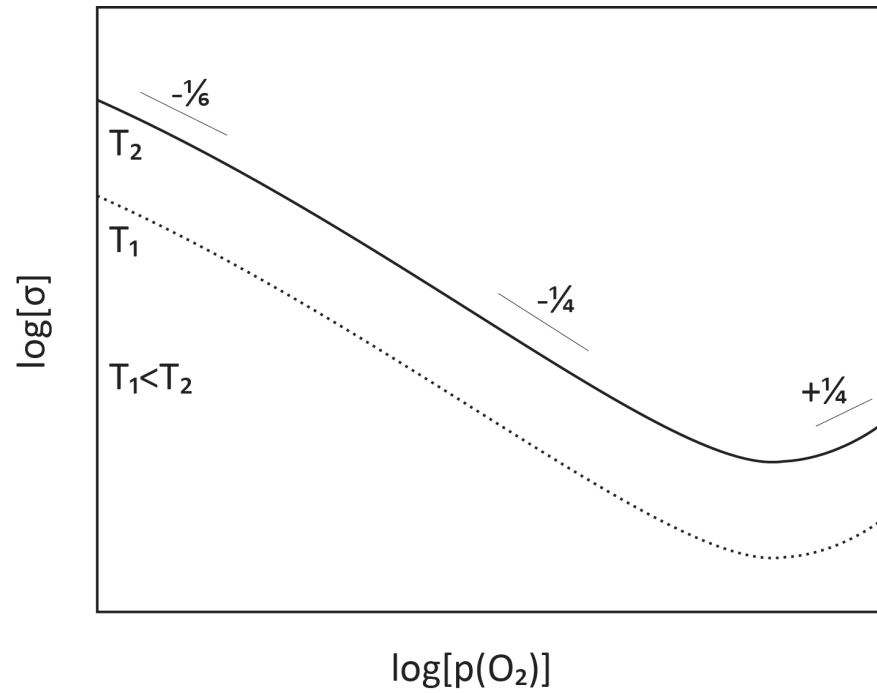
$$2[V_{Sr}'''] + [A'] = 2[V_O^{**}], \quad (3.13)$$

natomiast charakterystyka przewodności elektrycznej w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu zmienia nachylenie z  $-1/6$  na  $-1/4$ , co wynika z podstawienia równania 3.2 do równania 3.13. Przy dalszym zwiększaniu ciśnienia parcjalnego tlenu przewodność elektryczna osiąga minimum. Następuje to, kiedy spełniony zostaje warunek:

$$n\mu_n = p\mu_p. \quad (3.14)$$

W obszarze wysokich  $p(\text{O}_2)$  równoważenie akceptorów odbywa się poprzez generację dziur. Materiał staje się przewodnikiem typu  $p$ , a charakterystyka przewodnictwa

elektrycznego przyjmuje nachylenie  $1/4$ . Zależność przewodnictwa elektrycznego tytanianu strontu domieszkowanego akceptorowo przy zmianie ciśnienia parcjalego tlenu przedstawiono na rysunku 14.



Rys.14. Przewodność  $\text{SrTiO}_3$  w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu [47]

## 4. CEL I ZAŁOŻENIA PRACY DOKTORSKIEJ

**Celem niniejszej rozprawy jest modyfikacja tytanianu strontu prowadząca do otrzymania materiału o określonych właściwościach umożliwiającym jego zastosowanie jako materiał anodowy dla tlenkowych ogniw paliwowych.**

Biorąc pod uwagę powyższy cel, zdefiniowano następujące tezy pracy:

- odpowiednie domieszkowanie tytanianu strontu pozwala uzyskać materiał, którego wartość przewodnictwa elektrycznego jest wystarczająca do zastosowania w anodach tlenkowych ogniw paliwowych,
- domieszkowany tytanian strontu zachowuje stabilność w warunkach atmosfery redukującej i utleniającej oraz nie wchodzi w reakcje chemiczne z materiałem elektrolitowym,
- anoda wykonana z otrzymanego materiału ma właściwości porównywalne z dotychczas stosowanym cermetem niklowym.

W celu udowodnienia tych tez należy:

- przeanalizować i zaproponować najbardziej pożądane domieszkowanie struktury  $\text{SrTiO}_3$ ,
- opracować metodę oraz optymalne parametry wytwarzania domieszkowanego tytanianu strontu,
- przebadać otrzymany materiał pod względem jego właściwości elektrycznych, stabilności struktury oraz dopasowania współczynnika rozszerzalności termicznej do materiału elektrolitowego,
- przygotować i przebadać ogniwo paliwowe z anodą wykonaną z opracowanego materiału,
- opierając się na otrzymanych wynikach zaproponować kierunki rozwoju anody zbudowanej z domieszkowanego tytanianu strontu.

Całość zadań ujętych w niniejszej pracy obejmuje szerokie spektrum badań związanych z wytworzeniem oraz przebadaniem zarówno materiału anodowego,

jak również układu ogniwa paliwowego. Praca ma więc charakter technologiczno-eksperymentalny oraz dotyczy obszernego zakresu zagadnień z pogranicza fizyki, chemii i inżynierii materiałowej.

Wyniki przeprowadzonych badań zostały opisane w rozdziale 6. Przedstawione w niniejszej pracy osiągnięcia własne i wyniki badań prezentowane były w formie publikacji lub stanowiły przedmiot wystąpień na konferencjach naukowo-badawczych. Wyniki badań nad wpływem azotowania tytanianu strontu opublikowano w pracy [49], zaś wpływ domieszkowania niobem na strukturę i właściwości  $\text{SrTiO}_3$  opisano w artykule [50], natomiast badania ogniw z anodą perowskitowu w artykule [51]. Znaczna część pracy eksperymentalnej zastała wykonana w ramach projektu badawczego N511 00531/0576/ „Nowe anodowe materiały perowskitowe do konstrukcji średnitemperaturowych tlenkowych ogniw paliwowych”.

## 5. CHARAKTERYSTYKA METOD POMIAROWYCH

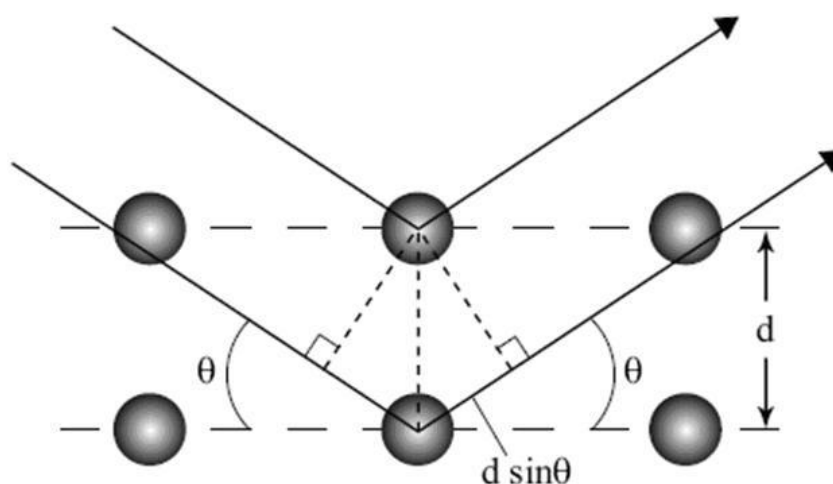
W celu opisanie właściwości strukturalnych i elektrycznych domieszkowanego tytanianu strontu, będącego obiektem zainteresowania niniejszej pracy, posłużono się szeregiem technik pomiarowych. Krótka ich charakterystyka oraz parametry pomiarów zostały przedstawione w poniższym rozdziale.

### 5.1. Rentgenografia strukturalna

Rentgenografia strukturalna (XRD — ang. X-ray Diffraction) jest podstawową metodą służącą identyfikacji struktury związków w fazie stałej. Pozwala ona również na identyfikację faz krystalicznych, określenie parametrów komórki elementarnej oraz oszacowanie wielkości krystalitów. Zasada pomiaru polega na wykorzystaniu zjawiska dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego spowodowanej oddziaływaniem fali z atomami tworzącymi periodycznie uporządkowaną strukturę krystaliczną. Rysunek 15 przedstawia schematycznie przebieg promieni ugiętych na dwóch równoległych płaszczyznach krystalicznych. Aparatura pomiarowa rejestruje wiązki, które spełniają warunek Bragga:

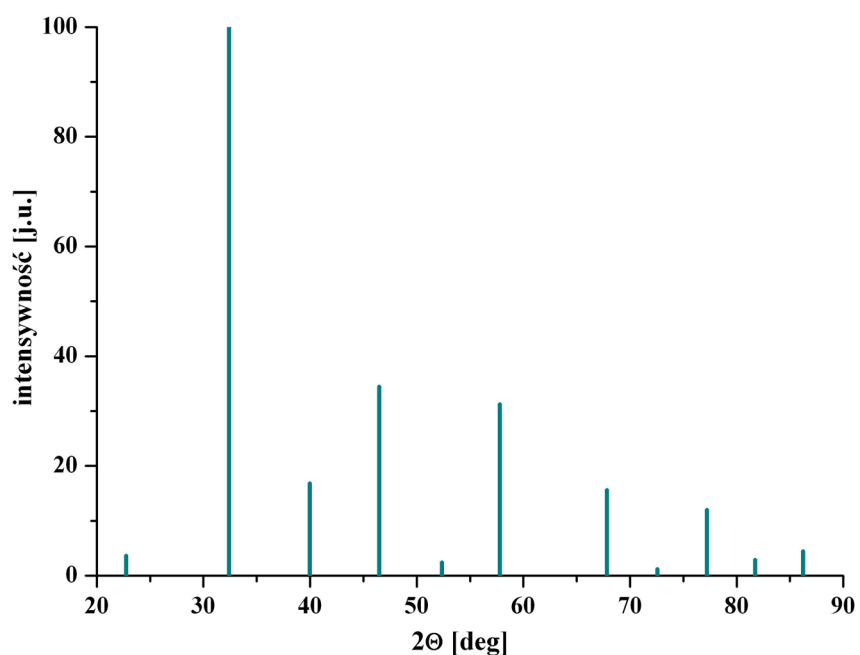
$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (5.1)$$

gdzie,  $\lambda$  jest długością fali promieniowania padającego,  $d$  odległością między płaszczyznami sieci krystalicznej,  $\theta$  kątem padania promieniowania,  $n$  kolejnymi liczbami naturalnymi.



Rys.15. Schemat przebiegu promieni rentgenowskich w strukturze krystalicznej

W pracy tej do badań metodą dyfrakcji rentgenowskiej użyto dyfraktometru *Philips X'pert Pro MPD* wykorzystującego promieniowanie  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $1,5405 \text{ \AA}$ ). Pomiarów wykonywano w temperaturze pokojowej w atmosferze powietrza w zakresie kątów  $20^\circ$ - $90^\circ$ . W celu identyfikacji otrzymanego widma użyto bazy danych Powder Diffraction File PDF-2 1999. Ze względu na to, że wszystkie otrzymane związki posiadają strukturę perowskitu tożsamą ze strukturą  $\text{SrTiO}_3$ , za wzorcowe widmo wykorzystano plik P730661, przedstawiony na rysunku 16. Do obliczania rozmiarów komórki elementarnej modyfikowanych struktur tytanianu strontu posłużono się metodą Rietvelda z wykorzystaniem standardowego oprogramowania dyfraktometru.



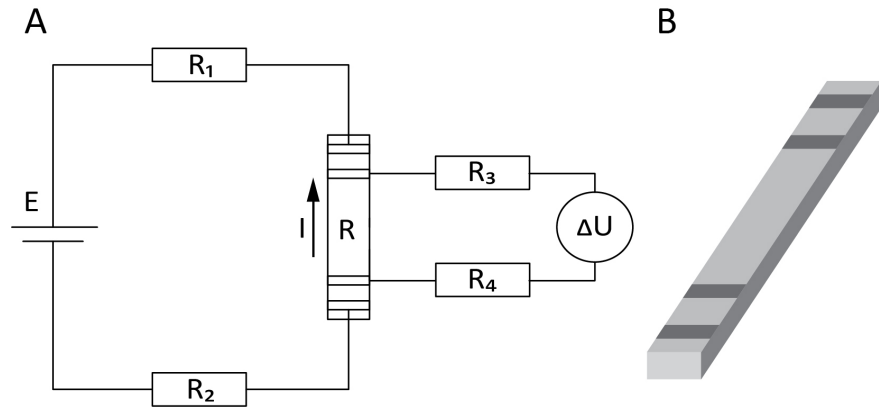
Rys.16. Wzorcowe widmo struktury  $\text{SrTiO}_3$ , na podstawie bazy danych PDF-2 1999 (plik P730661)

## 5.2. Badania stałoprądowej przewodności elektrycznej

Próbki do badań przewodności elektrycznej były szlifowane do uzyskania kształtu prostopadłościanu o wymiarach około  $10 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$ . Przed pomiarem na każdą próbkę nakładano cztery paskowe elektrody wykonane z pasty srebrnej (DuPont 4922). Po odpowiednim wysuszeniu elektrod, próbki montowane były w automatycznym



układzie pomiarowym, w którym wykonywano badania metodą czteropunktową. Schemat metody oraz układ elektrod na próbce przedstawia rysunek 17.



Rys.17. Schemat ideowy (A) pomiaru metodą czteropunktową (B) schemat układu elektrod pomiarowych na próbkach

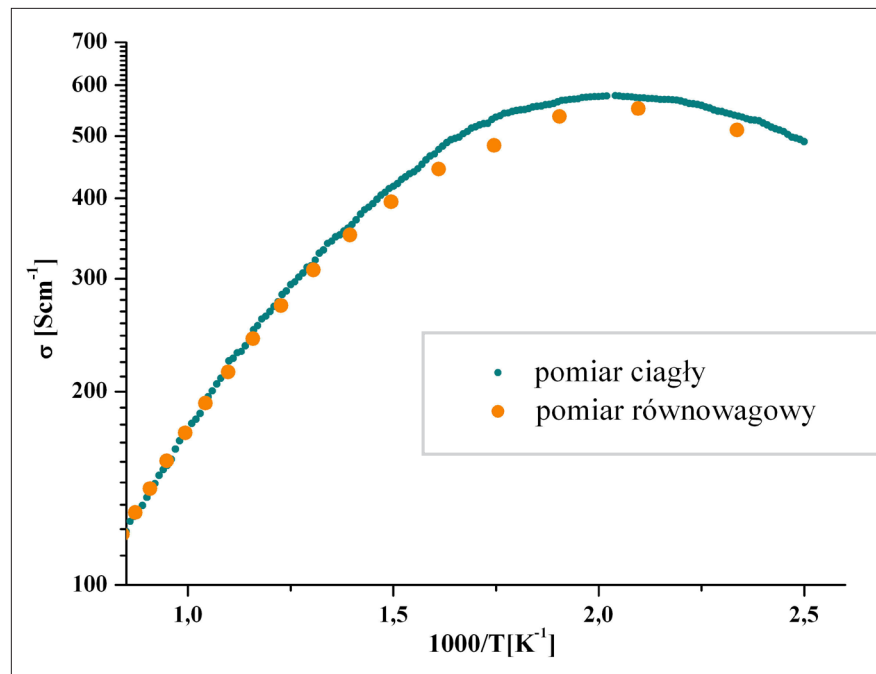
Na rysunku 17 symbolem  $R$  oznaczono opór badanej próbki natomiast  $R_1, R_2, R_3, R_4$  reprezentują opory kontaktów i przewodów doprowadzających. Pomiar oporu  $R$  polega na rejestrowaniu wartości spadków napięcia  $\Delta U$  wywołanego przepływem prądu o stałym natężeniu  $I$ .

Czteropunktowa metoda pozwala na dokładny pomiar małych oporności, przy czym na wynik nie mają wpływu wartości oporów kontaktów elektrycznych i przewodów doprowadzających (opory od  $R_1$  do  $R_4$  na schemacie). Możliwe jest to dzięki rozdzieleniu kontaktów prądowych od napięciowych. Stosunek spadku napięcia  $\Delta U$  do wartości prądu  $I$  płynącego przez próbkę określa opór badanej próbki (na schemacie oznaczony jako  $R$ ). Pomiar wymiarów geometrycznych próbek umożliwia obliczenie wartości przewodności właściwej badanych materiałów z zależności:

$$\sigma_{tot} = \frac{L}{R \cdot A}, \quad (5.2)$$

gdzie  $L$  oznacza odległość między elektrodami napięciowymi, a  $A$  pole przekroju poprzecznego próbki. Niepewność pomiarowa przewodności elektrycznej mierzonej tą metodą, dla zastosowanego układu elektrod szacowana jest na około 10%. Pomiar wykonywano w zakresie temperatur 20-900°C ze stałą szybkością grzania i chłodzenia wynoszącą 5°C/min. Ze względu na konieczność uwzględnienia równowagi termicznej,

porównano pomiar typowej próbki wykonany ze stałą szybkością grzania (ciągła rejestracja wyników) z pomiarem, w którym kolejny pomiar wykonano po 30 minutowym wygrzewaniu w stałej temperaturze. Wyniki badań obiema metodami pokazano na rysunku 18. Z wykresów wynika, że względna różnica między pomiarem „równowagowym” i pomiarem ciągłym nie przekracza 10% w temperaturze 600°C i maleje ze wzrostem temperatury próbki. Ponieważ różnica ta jest stosunkowo niewielka w zakresie pracy IT-SOFC oraz z uwagi na to, że szczególnie interesujące są pomiary porównawcze, w pracy zastosowano badania przewodności elektrycznej uzyskane metodą ciągłą.



Rys.18. Porównanie pomiarów przewodności elektrycznej metodą ciągłą (ze stałą szybkością zmiany temperatury 5°C/min) z pomiarem równowagowym próbki  $Y_{0,08}Sr_{0,92}TiO_{3-\delta}$  redukowanej w 1500°C atmosferze amoniaku

### 5.3. Badania mikrostruktury

Pomiaru wielkości ziaren i morfologii przekrojów próbek badanych materiałów dokonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM – ang. Scanning Electron Microscope) oraz mikroskopu sił atomowych (AFM – ang. Atomic Force Microscope). W przypadku mikroskopii elektronowej badania przeprowadzono urządzeniem Philips XL30. W celu zapewnienia lepszego odprowadzenia elektronów

z badanych próbek przed pomiarem na ich powierzchni nanoszono warstwę stopu złota i palladu o grubości około 5 nm. Pomiary mikroskopem AFM dokonano przy pomocy urządzenia Nanosurf 2 pracującym w trybie kontaktowym z wykorzystaniem ostrza *Con A/G*.

Pomiarów porowatości dokonano tradycyjną metodą Archimedesesa przy użyciu nafty.

#### 5.4. Badanie obecności azotu w strukturze domieszkowanego tytanianu strontu

Obecność azotu w strukturze materiałów poddanych procesowi azotowania potwierdzano wykonując badania metodą rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS — ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy) i energodispersyjnej mikroanalizy rentgenowskiej (EDX — ang. Energy Dispersive X-ray Analysis). Pomiary XPS zostały wykonane przez dr A. Winiarskiego z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Ich celem było potwierdzenie obecności refleksu *N1s* w widmie badanej próbki. Z kolei badania EDX wykonywane zostały przy użyciu spektrometru EDAX Sapphire® z ultra cienkim okienkiem do detekcji pierwiastków lekkich od boru wzwyż. Potwierdzeniem obecności azotu w strukturze badanego materiału było znalezienie linii *K* azotu w widmie EDX.

#### 5.5. Badania współczynnika rozszerzalności termicznej

Badania współczynnika rozszerzalności termicznej TEC zostały przeprowadzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie przez dr inż. Ł. Zycha. Zostały one wykonane przy pomocy dylatometru pracującego w zakresie temperatur od 20 do 800°C przy szybkości nagrzewania 5°C/min.

#### 5.6. Testy otrzymanego materiału anodowego w układzie pracującego ogniwa paliwowego

W celu przetestowania otrzymanych materiałów w pracującym ogniwie paliwowym przygotowano ogniwa oparte o podłoże elektrolitowe. Zostały one zamontowane

w komorze pomiarowej i uszczelnione pastą szklaną (Electrosience ESL 4460). W celu zapewnienia dobrego kontaktu elektrycznego z katodą i anodą ogniwa zastosowano siatkę platynową przymocowaną srebrną pastą (DuPont 4922). Charakterystyki prądowo-napięciowe i widma spektroskopii impedancyjnej (IS — ang. Impedance Spectroscopy) pracującego ogniwa zmierzono wykorzystując analizator częstotliwości Solartron 1260 połączony z potencjostatem-galwanostatem Solartron 1287. Pomiary IS zostały przeprowadzone przy potencjale 0,7 V, amplitudzie 10 mV i w zakresie częstotliwości od 300 kHz do 0,1 Hz. We wszystkich pomiarach stosowano paliwo w postaci wodoru z generatora wodoru o wilgotności 3% i utleniacza w postaci tlenu z powietrza ( $p(\text{O}_2) = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ).

## 6. WYNIKI BADAŃ

### 6.1. Metody wytwarzania domieszkowanego tytanianu strontu

Badania własne i analiza wyników literaturowych pozwoliły na wytypowanie materiałów potencjalnie dobrych do wykorzystania w anodach SOFC. Skupiono się na tytanianie strontu domieszkowanym lantanem lub itrem oraz niobem i azotem. W tabeli 1 zestawiono składy i oznaczenia związków, które zostały syntezowane i przebadane w ramach prowadzonych prac badawczych.

Wzór chemiczny	Oznaczenia stosowane w tekście
$\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{TiO}_{3-\delta}$	LSTY
$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ $x=(0,01; \dots; 0,10)$	LSTNbX , $X=(01; \dots; 10)$
$\text{Y}_{0,08}\text{Sr}_{0,92}\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ $x=(0,01; \dots; 0,10)$	YSTNbX , $X=(01; \dots; 10)$
$\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ $x=(0,01; \dots; 0,08)$	STNbX , $X=(01; \dots; 08)$
$\text{Sr}_{1,01}\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	101STNb02

*Tabela 1. Zestawienie składów chemicznych związków będących przedmiotem badań niniejszej pracy*

Syntezę domieszkowanych tytanianów strontu przeprowadzono trzema różnymi metodami: tradycyjną metodą syntezy w fazie stałej, metodą zol-żel i metodą samospaleniową. Wyboru najefektywniejszej z nich dokonano uwzględniając: czystość fazową uzyskanych próbek, powtarzalność procesu syntezy oraz prostotę produkcji z wykorzystaniem tanich i łatwo dostępnych substratów.

#### 6.1.1. Metoda syntezy w fazie stałej

Synteza związków metodą reakcji w fazie stałej była prowadzona dwuetapowo. W pierwszym etapie tlenki lub węglany odpowiednich pierwiastków ( $\text{La}_2\text{O}_3$  – Aldrich 99,9%,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – Aldrich 99,9%,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$  – Fluka 99,9%,  $\text{TiO}$  Aldrich 99%,  $\text{SrCO}_3$  – Aldrich 98%), zostały zmieszane w proporcjach molowych wynikających ze stechiometrii związku. Po zmieleniu i sprasowaniu pod ciśnieniem 250 MPa próbki zostały poddane pierwszemu etapowi syntezy w temperaturze 1200°C przez 12 h. Otrzymane w ten sposób próbki

ponownie zmielono i sprasowano pod ciśnieniem 500 MPa. Ostatni etap syntezy polegał na wygrzewaniu w temperaturze 1400°C przez 12 h. Dla większości próbek oba etapy syntezy prowadzone były w atmosferze powietrza, w celach porównawczych niektóre z nich były syntezowane w atmosferze wodoru lub amoniaku.

#### 6.1.2. Synteza metodą zol-żel

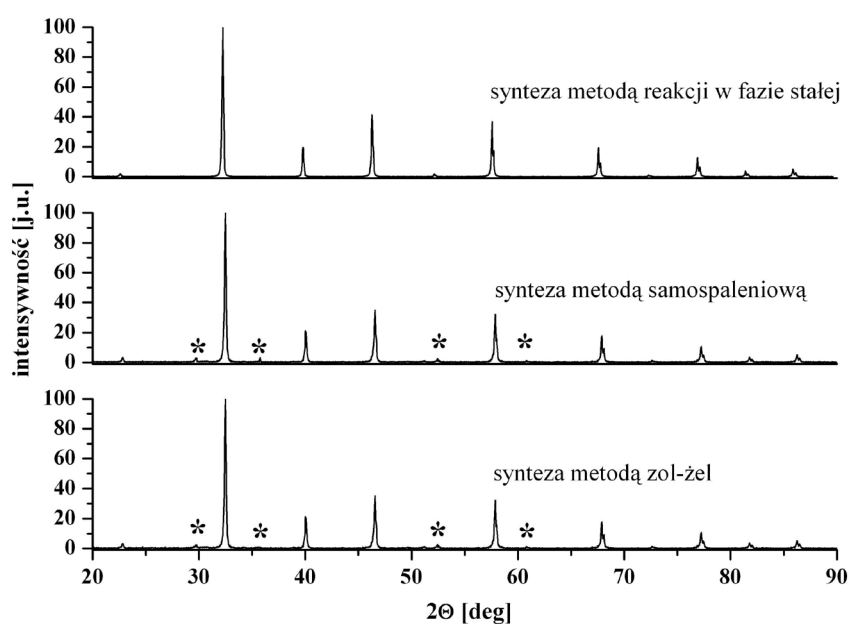
Opisane w literaturze metody syntezy materiałów perowskitowych opierające się na przejściu układu z ciekłego zolu w fazę stałego żelu pozwalają na otrzymywanie materiałów ceramicznych o nanokrystalicznym rozmiarze ziaren. W celu przygotowania próbek tą metodą, w bezwodnym alkoholu etylowym rozpuszczono w odpowiednich proporcjach molowych: azotan lantanu  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (Fluka – 99%), uwodniony bromek strontu  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich 99%), chlorek niobu  $\text{NbCl}_5$  (Aldrich 99%), i azotan itru  $\text{Y}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich 99,9%). Następnie do roztworu dodano butoksytytan  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]_4$  (Aldrich 97%). Na skutek kontaktu butoksytytanu z wodą z powietrza nastąpiło żelowanie roztworu. Powstały żel wysuszono na płycie grzejnej o temperaturze 140°C. W dalszej kolejności otrzymany proszek zmielono, sprasowano pod ciśnieniem 500 MPa i wypieczono w temperaturze 1350°C w atmosferze powietrza.

#### 6.1.3. Synteza metodą samospaleniową

Podobnie jak metoda zol-żel, metoda samospaleniowa, opierająca się na gwałtownym spalaniu roztworu, prowadzić powinna do syntezy materiałów ceramicznych o homogenicznym rozkładzie wielkości nanokrystalitów. W metodzie tej w bezwodnym alkoholu rozpuszczono substraty w odpowiednich proporcjach: azotan lantanu  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  (Fluka – 99%), uwodniony bromek strontu  $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich 99%), chlorek niobu  $\text{NbCl}_5$  (Aldrich 99%), azotan itru  $\text{Y}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich 99%) i butoksytytan  $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3]_4$  (Aldrich 97%). W celu obniżenia temperatury samozapłonu do roztworu dodano kwas cytrynowy (Aldrich 99%) [52]. Tak przygotowany roztwór poddano kontrolowanemu procesowi spalania na płycie grzejnej o temperaturze 450°C. Powstały

w wyniku spalenia proszek został zmielony, sprasowany i wypalony w temperaturze 1400°C.

Jak pokazuje przedstawione na rysunku 19 zestawienie wyników uzyskanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej dla próbek przygotowanych trzema wyżej opisanymi sposobami, we wszystkich przypadkach udało się otrzymać materiał o strukturze perowskitu. Jednak tylko metoda syntezy w fazie stałej pozwoliła wytworzyć związek wolny od zanieczyszczeń. Wśród obcych faz pojawiających się w wyniku syntezy metodami „mokrymi” (zol-żel i samospaleniową) dominuje tlenek strontu. Jego obecność może być wynikiem niedostatecznej ilości tytanu w próbce. Wynika to z faktu, że wprowadzanie tytanu do roztworu w postaci butoksytytanu jest dość problematyczne. Butoksytytan ulega reakcjom nawet ze śladowymi ilościami wody, co prowadzi do powstania trudno rozpuszczalnych kompleksów, które wytrącając się z roztworu powodują zaburzenia stechiometrii związku.

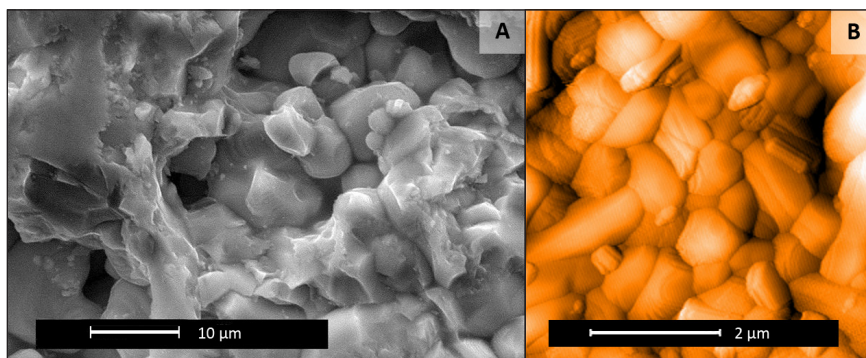


Rys.19. Widmo XRD związku LSTNb04 otrzymanego trzema różnymi metodami. Symbolem „\*” oznaczono fazę SrO

Problemy z zachowaniem stechiometrii otrzymywanych związków oraz stosunkowo skomplikowana preparatyka (w szczególności wysoka wrażliwość butoksytytanu na obecność wody) zdecydowały o wyborze tradycyjnej metody syntezy w fazie stałej jako podstawowej metody przygotowania próbek. Otrzymane tym sposobem materiały



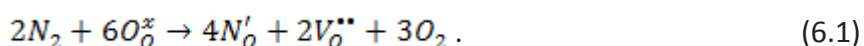
charakteryzowały się wysoką czystością fazową i dużą gęstością (powyżej 95%). Z kolei wadą tej metody jest niehomogeniczny rozkład oraz stosunkowo duża wielkość otrzymanych ziaren zilustrowane na rysunku 20.



Rys.20. Zdjęcia SEM (A) i AFM (B) związku STNb02 otrzymanego w procesie syntezy w fazie stałej

## 6.2. Azotowanie domieszkowanych tytanianów strontu

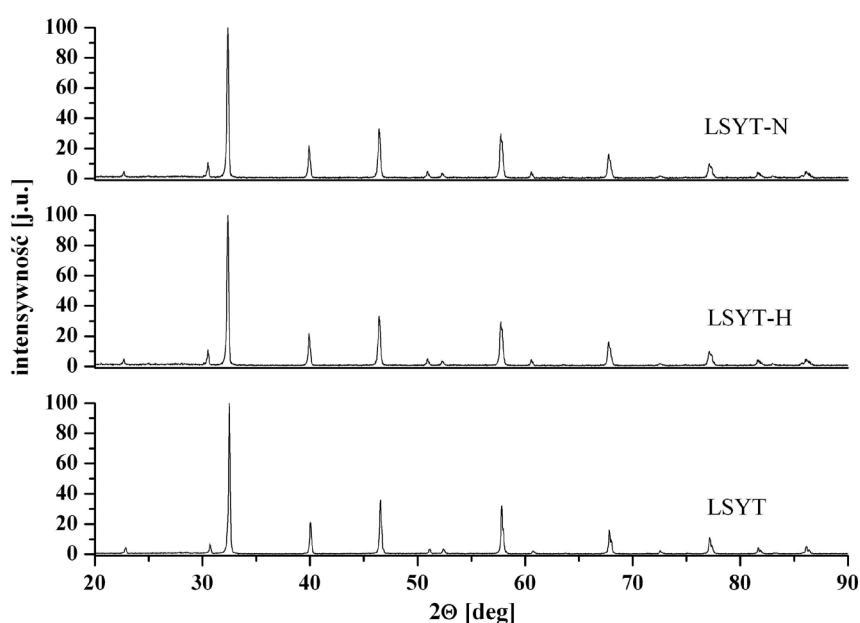
Zastosowanie tytanianu strontu jako materiału anodowego tlenkowych ogniw paliwowych wymaga modyfikacji jego właściwości elektrycznych. Czysty  $\text{SrTiO}_3$  posiada bardzo niski (poniżej  $10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ ) poziom przewodnictwa elektrycznego. W celu poprawienia przewodności tego materiału stosuje się domieszki wprowadzające do struktury dodatkowe nośniki ładunków. Zwiększenie przewodności możliwe jest również poprzez redukcję materiału, która prowadzi do powstania wakancji tlenowych i tym samym zwiększenia ilości nośników ładunków. Metoda domieszkowania tytanianu strontu, zarówno w podsięci A jak i B, jest dobrze poznana i stała się przedmiotem wielu prac naukowych [53–56]. Stosunkowo mało jest natomiast informacji literaturowych na temat wpływu zastąpienia tlenu innymi pierwiastkami w podsięci tlenu [57,58]. Przykładem takiego zjawiska może być proces azotowania, w wyniku którego azot przechodzi do podsięci tlenu generując powstawanie dodatkowych wakancji tlenowych zgodnie z równaniem:



Jednym z zagadnień niniejszej rozprawy doktorskiej jest opracowanie metody oraz dobranie optymalnych warunków domieszkowania azotem w podsięci tlenowej

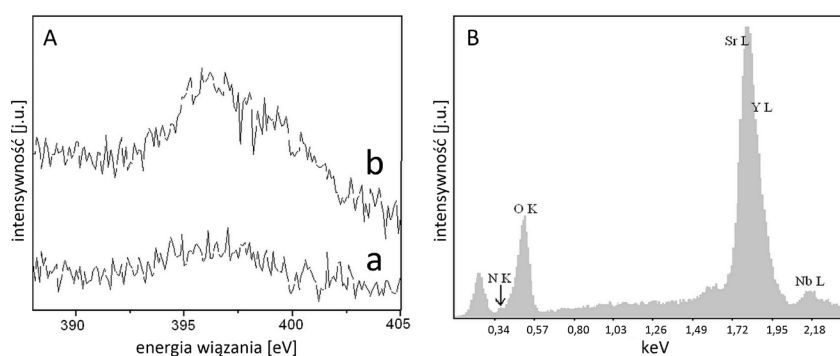
związków perowskitowych opartych na tytanianie strontu, a także zbadanie wpływu azotowania na właściwości strukturalne i elektryczne tych materiałów.

Proces wprowadzenia azotu w strukturę perowskitu można przeprowadzić już na etapie syntezy związku. Jednym ze sposobów jest stosowanie prekursora w postaci  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  [59] lub mocznika w czasie syntezy [60]. Inną metodą jest synteza w atmosferze amoniaku [61,62]. Z kolei wyniki prezentowane w niniejszej pracy otrzymano dla związków, w których modyfikacja podsieci tlenowej została przeprowadzona już po zsyntezowaniu materiału. Polegała ona na wygrzewaniu materiału wyjściowego w atmosferze amoniaku, który w temperaturze powyżej  $700^\circ\text{C}$  ulega rozkładowi na azot i wodór, tworząc silnie redukującą atmosferę. Dodatkowo, jeżeli rozkład amoniaku zachodzi w pobliżu materiału redukowanego, istnieje szansa, że azot atomowy wejdzie z nim w reakcję. W wyniku przeprowadzenia takiego procesu można otrzymać silnie zredukowany tleno-azotek. Proces ten, podobnie jak proces redukcji w wodorze, nie powoduje zmiany struktury krystalicznej. Ilustruje to rysunek 21, na którym porównano wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej dla próbki LSYT syntezowanej w powietrzu z próbkami poddanymi procesowi redukcji w wodorze i azotowania przez 10 h w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$ .



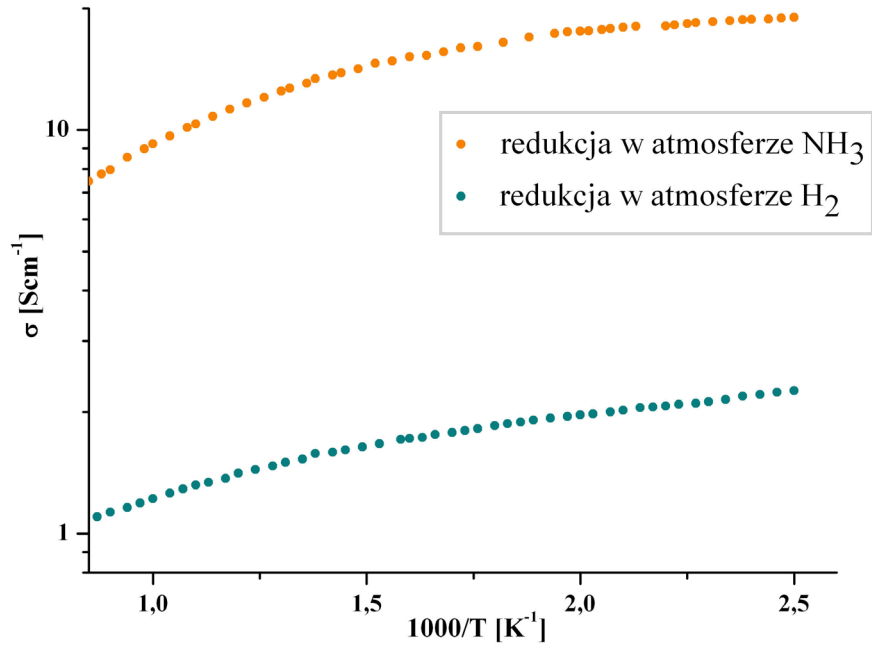
Rys.21. Widma XRD materiału  $\text{La}_{0,3}\text{Sr}_{0,6}\text{Y}_{0,1}\text{TiO}_{3,6}$  po przeprowadzeniu redukcji w różnych atmosferach w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$ . LSYT – materiał niezredukowany, LSYT-H – materiał poddany procesowi redukcji w wodorze, LSTY-N – materiał redukowany w amoniaku

W celu potwierdzenia obecności azotu w strukturze perowskitu wykonano badania metodami EDX i XPS. W widmie XPS (rysunek 22A) materiału poddanego procesowi azotowania (b), można zaobserwować obecność refleksu N1s, charakterystycznego dla azotu. Z kolei w widmie EDX (rysunek 22B) widoczny jest refleks przy wartości 0,39 keV, który został zidentyfikowany jako linia K azotu. Wyniki te potwierdzają obecność niewielkich ilości azotu w strukturze materiałów poddanych procesowi azotowania. Jednakże nie pozwalają one na oszacowanie ilości azotu wprowadzonego do struktury.

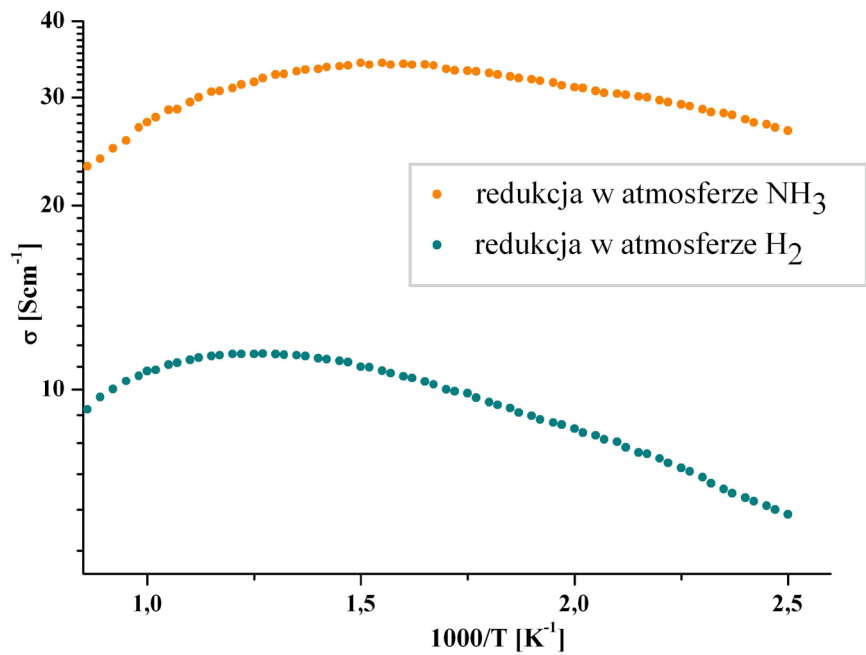


Rys.22. Porównanie widma XPS materiału YSTNb08 redukowanego w wodorze (a) i poddanego procesowi azotowania (b) w okolicy występowania piku N1s (A). Widmo EDX próbki YSTNb08 (B)

Jak pokazują wyniki przedstawione na rysunkach 23 i 24, wartości przewodnictwa elektrycznego materiałów poddanych procesowi azotowania są wyraźnie wyższe niż wartości osiągnięte przez materiały redukowane w wodorze. Zależność taką zaobserwowano dla wszystkich przebadanych materiałów w całym zakresie temperatur prowadzenia procesu (800-1500°C).

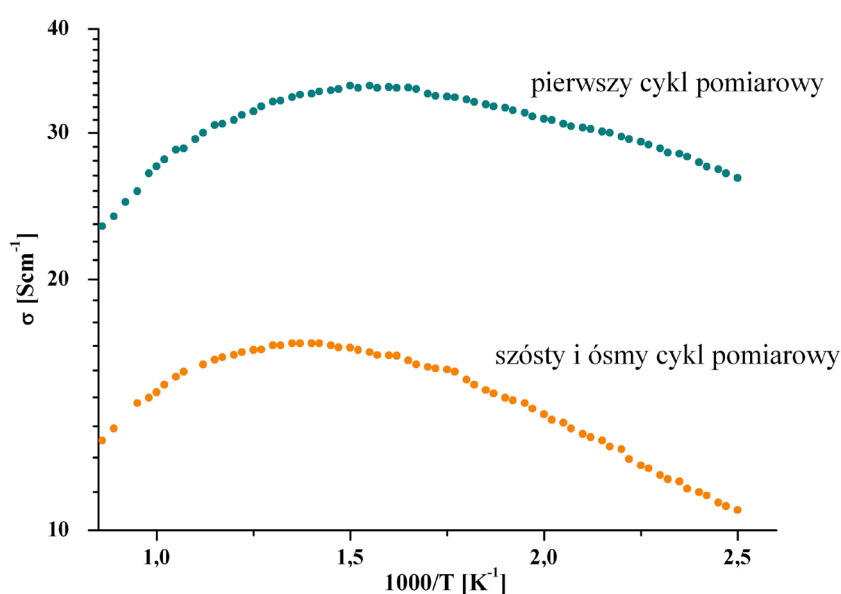


Rys.23. Wykresy przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla próbki LSTY poddanej procesowi redukcji w wodorze i amoniaku w temperaturze 1000°C



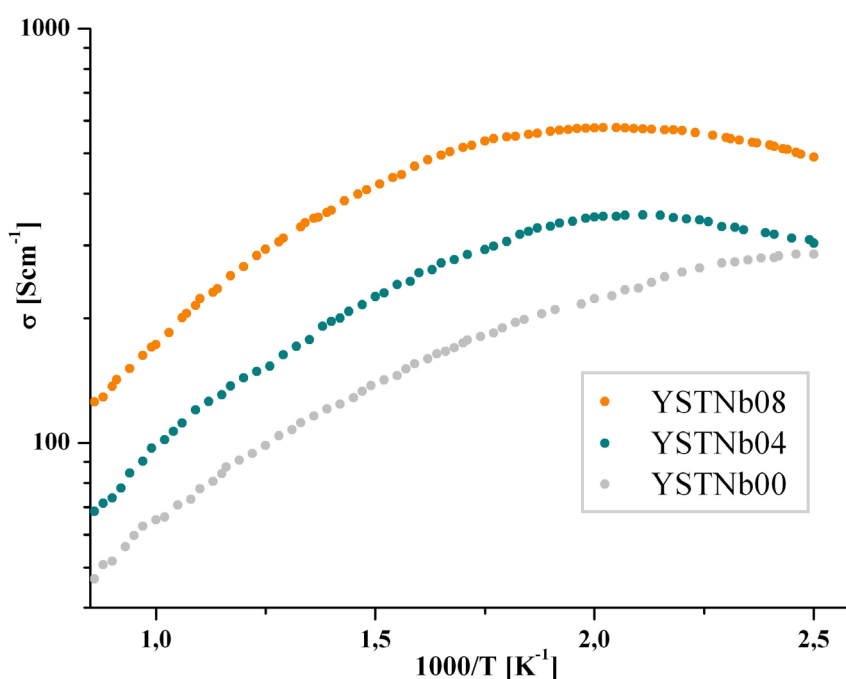
Rys.24. Wykresy przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury próbki YSTNb04 poddanej procesowi redukcji w wodorze i amoniaku w temperaturze 1200°C

W wyniku dalszych badań stwierdzono, że próbki poddane procesowi azotowania w temperaturach niższych niż 1500°C cechuje niska stabilność przewodności elektrycznej. Rysunek 25 ilustruje spadek przewodności elektrycznej próbki YSTNb08 zaobserwowany w wyniku kilkukrotnego pomiaru w temperaturze 900°C w atmosferze wodoru. Stabilizacja nastąpiła dopiero po przeprowadzeniu sześciu cykli grzania i chłodzenia. Zaobserwowany spadek przewodności wynosi blisko 50%. Podobne zachowanie wykazują również inne przebadane materiały.



Rys.25. Wykresy przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury próbki YSTNb08 poddanej procesowi redukcji w amoniaku w temperaturze 1200°C. Wykres przedstawia zależność otrzymaną dla pierwszego, szóstego i ósmego cyklu pomiarowego. „Cykl pomiarowy” oznacza ogrzanie próbki do temperatury 900°C i schłodzenie jej (szybkość zmian temperatury wynosi 5°C /min) w atmosferze wodoru

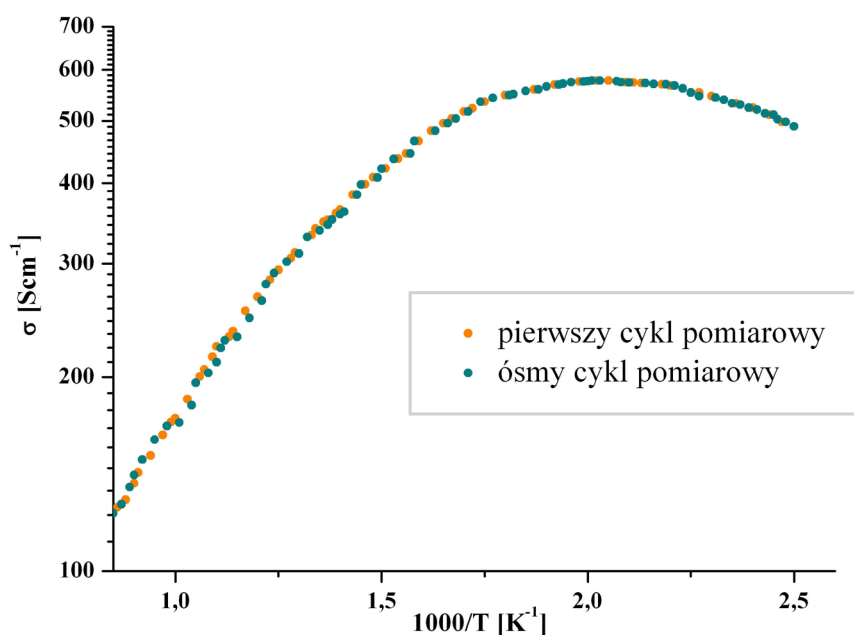
Wzrost temperatury procesu azotowania powoduje zwiększenie poziomu przewodności elektrycznej materiału. Rysunek 26 przedstawia wykresy przewodnictwa elektrycznego w funkcji odwrotności temperatury dla materiałów poddanych procesowi azotowania, charakteryzujących się najwyższym poziomem przewodnictwa elektrycznego.



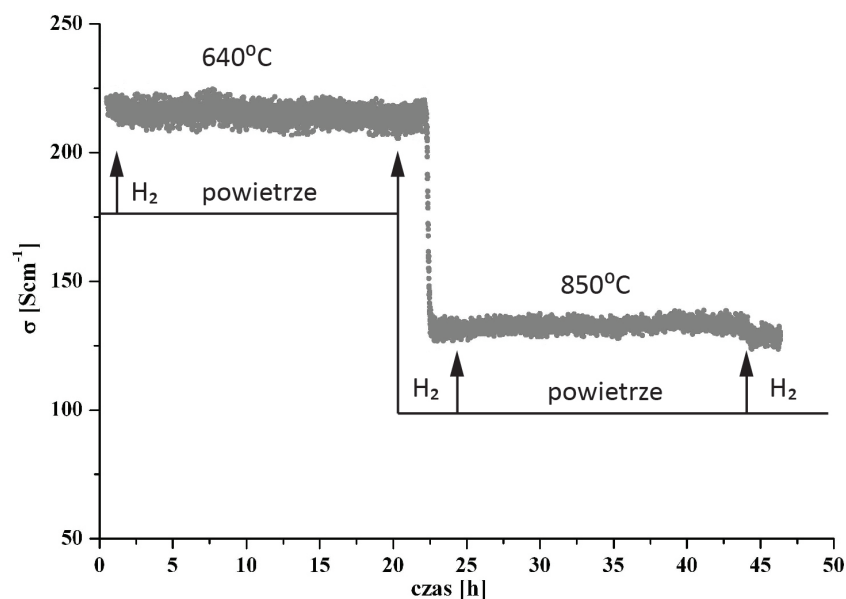
Rys.26. Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury próbek YSTNb00, YSTNb04, YSTNb08 poddanych procesowi redukcji w amoniaku w temperaturze 1500°C

Przewodnictwo elektryczne materiału YSTNb08 o składzie  $Y_{0,08}Sr_{0,92}Ti_{0,92}Nb_{0,08}O_{3-6}$  odczytane z rysunku 26 w temperaturze 250°C osiąga wartość około 550 Scm<sup>-1</sup>. Oprócz zwiększenia poziomu przewodnictwa elektrycznego wzrost temperatury wygrzewania w amoniaku powoduje stabilizację powstałej struktury odpowiedzialnej za przewodnictwo elektryczne materiału. Wyniki badań stabilności elektrycznej przedstawiono na rysunkach 27 i 28. Dowodzą one, że układ jest stabilny w czasie wielokrotnych pomiarów w atmosferze wodoru (rysunek 27). Badania stabilności próbki YSTNb08 w atmosferze utleniającej (przedstawione na rysunku 28) wykonano wygrzewając materiał do temperatury 640°C w atmosferze wodoru. Po ustabilizowaniu temperatury nastąpiła zmiana atmosfery na powietrze atmosferyczne. Przez około 20 h nie zaobserwowano żadnych zmian przewodności elektrycznej. Następnie ponownie zmieniono gaz przepływający przez komorę pomiarową na wodór, po czym zwiększono temperaturę do 850°C, a po ustabilizowaniu temperatury ponownie zmieniono atmosferę na powietrze. Pomiar prowadzony przez kolejne 20 h wykazał niewielki (mniejszy niż 5%) wzrost przewodności elektrycznej próbki. Dodatkowo, kolejna wymiana atmosfery pomiaru

na wodór, spowodowała nieoczekiwany, nieznaczny spadek wartości przewodności elektrycznej próbki. Obserwowane zmiany mogą być spowodowane niestabilnością warunków pomiarowych (zmiana przewodności próbki odpowiada zmianie temperatury o około 7°C). Rezultaty długoterminowego wygrzewania próbek w atmosferze powietrza w przewidywanych temperaturach pracy ogniwa pokazują stosunkowo wysoką odporność materiału na wygrzewanie w atmosferze utleniającej.



Rys.27. Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury próbki YSTNb08 poddanej procesowi redukcji w amoniaku w temperaturze 1500°C. Wykres przedstawia zależność otrzymaną dla pierwszego i ósmego cyklu pomiarowego. „Cykl pomiarowy” oznacza ogrzanie próbki do temperatury 900°C i następnie jej schłodzenie (szybkość zmian temperatury wynosi 5°C/min) w atmosferze wodoru

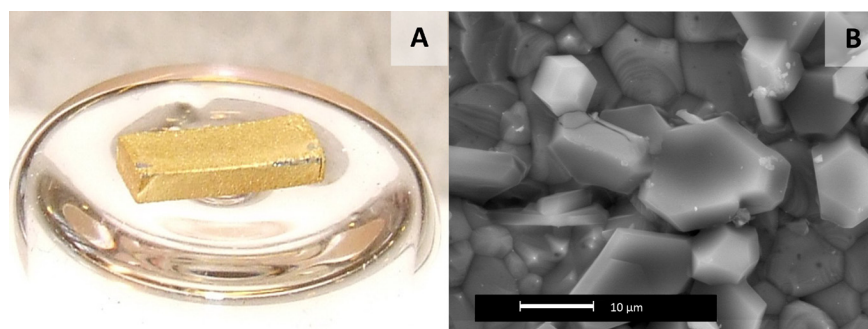


Rys.28. Wykres przewodności elektrycznej w funkcji czasu dla próbki YSTNb08 poddanej procesowi redukcji w amoniaku w temperaturze 1500°C. Pomiar odbywał się w zmiennej atmosferze wodoru i powietrza

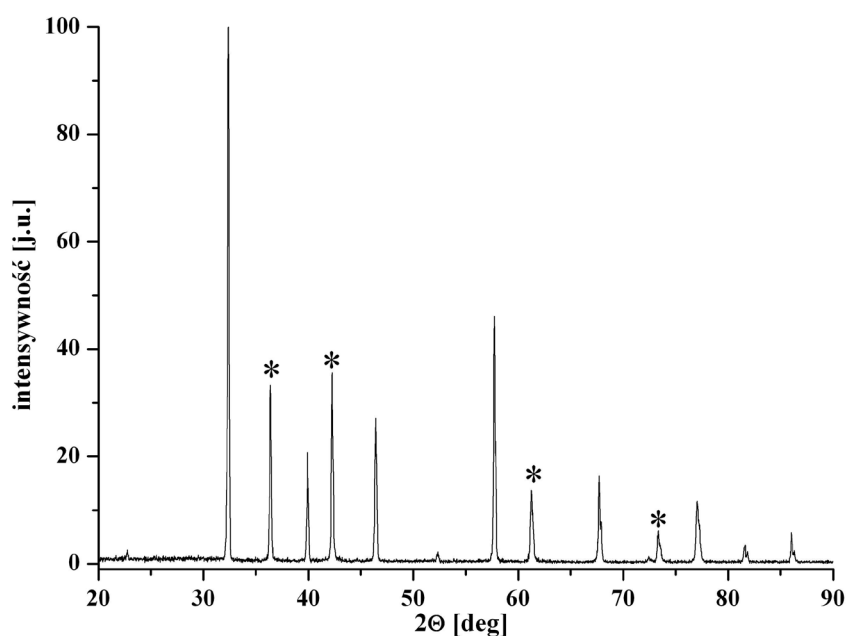
Efektom ubocznym wygrzewania domieszkowanego tytanianu strontu w atmosferze amoniaku w temperaturach powyżej 1300°C jest proces powierzchniowego pokrywania się materiału azotkiem tytanu, a w przypadku, gdy tytanian strontu był domieszkowany niobem, również azotkiem niobu. Zjawisko to obserwowane było tylko wtedy, gdy możliwy był swobodny przepływ amoniaku nad powierzchnią próbki, wówczas spieki pokrywały się warstwą azotków o „złotej”, metalicznej barwie. Natomiast w przypadku umieszczenia materiału w komorze w naczyniu otwartym tylko z jednej strony (uniemożliwiającym swobodny przepływ gazu nad modyfikowaną próbką) dochodziło jedynie do wbudowywania azotu w podsieć tlenu.

Przykładowe zdjęcie próbki pokrytej warstwą azotków oraz obrazy powierzchni wykonane mikroskopem SEM przedstawione zostały na rysunku 29. Powstała warstwa ma grubość około 5  $\mu\text{m}$ . Zbudowana jest z dobrze wykształconych, regularnych krystalitów o wielkości 5 – 10  $\mu\text{m}$ . Badania XRD omawianej powierzchni, przedstawione na rysunku 30, pokazują obecność fazy  $\text{TiN}_2$ . Analiza wnętrza próbki nie potwierdza obecności żadnych dodatkowych faz w widmie dyfrakcyjnym, co dowodzi, iż proces ten odbywa się tylko i wyłącznie na powierzchni.





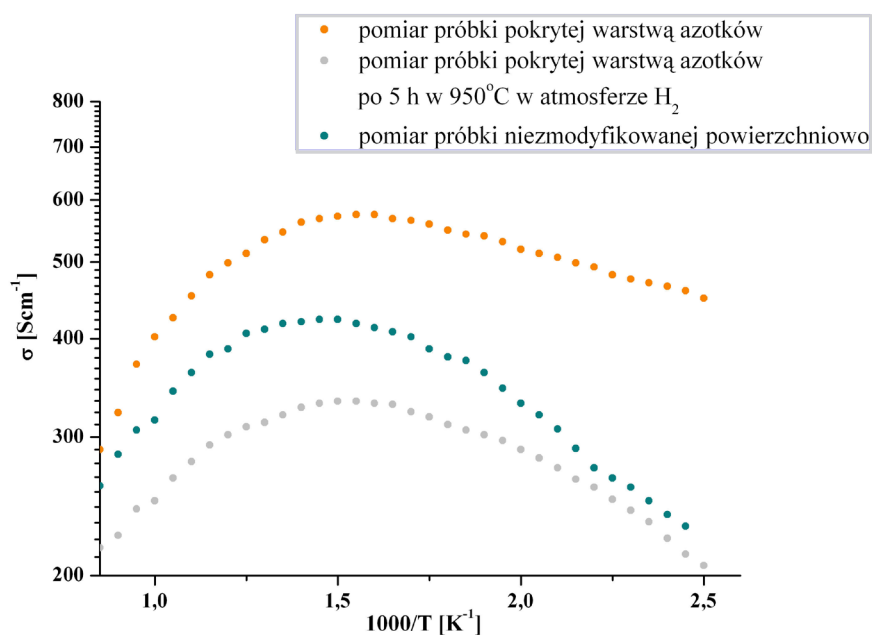
Rys.29. Zdjęcie próbki YSTNb08 poddanej procesowi azotowania (A) oraz obrazy jej powierzchni wykonane mikroskopem SEM prezentujące warstwę azotków tytanu i niobu (B)



Rys.30. Widmo XRD „złotej” warstwy azotków powstałej na powierzchni próbki YSTNb08 na skutek redukcji w amoniaku. Symbolem „\*” oznaczono fazę  $TiN_2$

Powstała warstwa charakteryzuje się wysoką przewodnością elektryczną, jednak jest nietrwała i w atmosferze wodoru ulega rozkładowi w temperaturze około 700°C. Rysunek 31 przedstawia porównanie przewodności elektrycznej próbki o zmodyfikowanej i niezmodyfikowanej powierzchni. Jak można zauważyć, początkowo przewodność próbki „złotej” jest zdecydowanie wyższa. Jednakże wygrzewanie przez 5 h w temperaturze 950°C w atmosferze wodoru prowadzi do całkowitego rozkładu warstwy azotków, a w konsekwencji do spadku wartości przewodności elektrycznej poniżej

poziomu obserwowanego dla próbek o niezmodyfikowanej powierzchni. Spowodowane jest to prawdopodobnie zmniejszeniem się ilości niobu w strukturze tytanianu strontu podczas tworzenia się warstwy powierzchniowej, co ma niekorzystny wpływ na osiągnięte wartości przewodnictwa elektrycznego.



Rys.31. Wykresy przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla próbek YSTNb08 po procesie redukcji w amoniaku w temperaturze 1500°C. Zestawiono wyniki dla próbki posiadającej „złotą” warstwę azotków na powierzchni, tej samej próbki po wygrzaniu przez 5 h w atmosferze wodoru w temperaturze 950°C oraz próbki, na której nie wytworzyła się warstwa azotków

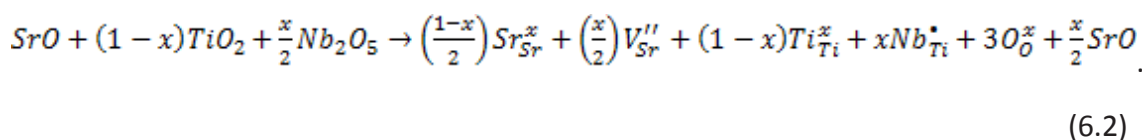
Podsumowując badania procesu azotowania domieszkowanych tytanianów strontu można stwierdzić, że wygrzewanie w atmosferze amoniaku powoduje redukcję materiału i jednocześnie wprowadza do struktury perowskitu azot. Skutkuje to zwiększeniem przewodności elektrycznej materiałów. Warunkiem stabilności tych zmian jest przeprowadzenie procesu azotowania w temperaturze 1500°C. Konieczność stosowania tak wysokiej temperatury niesie ze sobą wiele problemów technologicznych na etapie produkcji ogniw paliwowych z azotowanym tytanianem strontu jako materiałem anodowym. Dodatkowo podkreślić należy, iż powtarzalność procesu azotowania wymaga precyzyjnego zachowania bardzo wielu parametrów redukcji, takich

jak: prędkość przepływu amoniaku, gradient temperatury w piecu, sposób przepływu gazu nad materiałem itp.

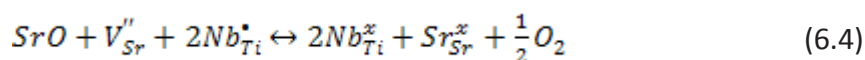
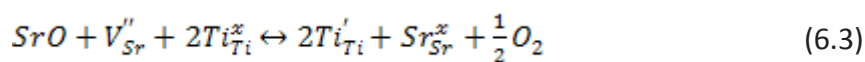
### 6.3. Wpływ domieszkowania niobem na właściwości tytanianu strontu

Dotychczas opisywane badania nad modyfikowanymi strukturami tytanianu strontu obejmowały związki, które były jednocześnie domieszkowane w podsięci A, jak i B (LSTNb i YSTNb). W tym rozdziale przedstawiono wyniki badań własnych, dotyczących określenia roli niobu w strukturze. Badano właściwości domieszkowanego tytanianu strontu  $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$  do poziomu domieszkowania wynoszącego 8 procent molowych ( $x = 0,08$ ). Wyniki te zestawiono z dotychczasowymi doniesieniami literaturowymi na temat roli niobu w strukturze modyfikowanego tytanianu strontu.

Wprowadzenie do podsięci B pięciowartościowego niobu w miejsce czterowartościowego tytanu prowadzi do zwiększenia ilości nośników ładunku w materiale i przyczynia się do poprawienia jego właściwości elektrycznych [38,63,64]. Zapewnienie elektroobojętności struktury materiałów domieszkowanych niobem możliwe jest poprzez wprowadzenie dodatkowego tlenu w pozycje międzywęzłowe, bądź też poprzez powstanie wakancji w podsięci strontu. Doniesienia literaturowe [65] sugerują, że tworzenie defektów podsięci strontu jest dominującym mechanizmem kompensacji ładunku. W związku z tym, proces domieszkowania niobem można opisać równaniem:

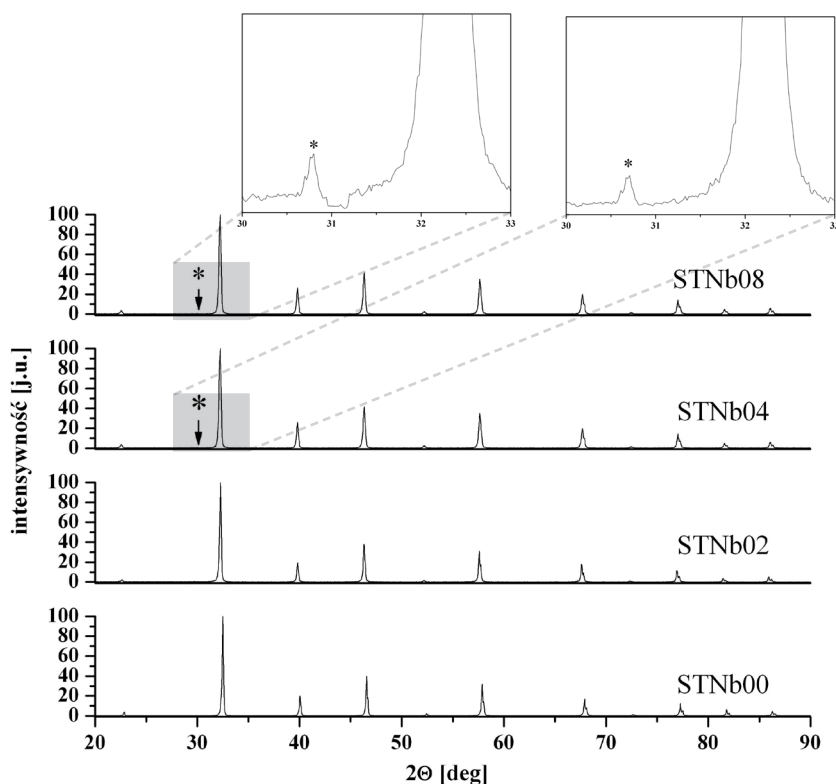


Jak widać, wprowadzenie niobu skutkuje pojawieniem się fazy SrO, która w połączeniu z wakancjami strontu może umożliwiać redukcję zarówno tytanu, jak i niobu, zgodnie z równaniami:



Hashimoto wraz ze swoim zespołem twierdzi [63], że reakcje 6.3 i 6.4 mogą zachodzić nawet w atmosferze powietrza. Zmniejszenie stopnia utlenienia tytanu i niobu prowadzi do wzrostu promieni jonowych, a w konsekwencji do rozszerzenia komórki elementarnej.

Wyniki przeprowadzonych badań XRD tytanianu strontu domieszkowanego niobem do 8% molowych zestawione zostały na rysunku 32. Pokazują one, że domieszkowanie niobem poniżej 4% molowych pozwala uzyskać materiał jednofazowy, natomiast wyższy stopień domieszkowania prowadzi do powstania obcych faz zidentyfikowanych jako  $Sr_2NbO_4$ .



Rys.32. Zestawienie widm dyfrakcyjnych dla tytanianu strontu o różnym stopniu modyfikacji niobem. Powyżej umieszczono powiększony fragment z zaznaczoną fazą  $Sr_2NbO_4$  (\*)

Parametry komórek elementarnych obliczonych metodą Rietvelda na podstawie widm dyfrakcyjnych zebrano w tabeli 2. Wynik badań nie potwierdza istnienia liniowej zależności wielkości komórki elementarnej od ilości niobu w strukturze, co sugeruje Blenow i inni [38]. Jak wynika z tabeli 2, wielkość komórki elementarnej początkowo rośnie wraz z ilością wprowadzanego niobu, osiąga maksimum dla 2% molowych wprowadzonej domieszki, a następnie maleje przy dalszym zwiększaniu zawartości niobu w strukturze.

Nominalny skład związku	Oznaczenie	a [Å]
$\text{SrTiO}_{3-\delta}$	STNb00	3,9055(1)
$\text{SrTi}_{0,99}\text{Nb}_{0,01}\text{O}_{3-\delta}$	STNb01	3,9078(1)
$\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	STNb02	3,9088(1)
$\text{SrTi}_{0,96}\text{Nb}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$	STNb04	3,9066(1)
$\text{SrTi}_{0,92}\text{Nb}_{0,08}\text{O}_{3-\delta}$	STNb08	3,9063(1)
$\text{Sr}_{1,01}\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	101STNb02	3,9051(1)

*Tabela 2. Zestawienie rozmiarów komórek elementarnych tytanianu strontu domieszkowanego w różnym stopniu niobem. Wartości wyliczono metodą Rietvelda na podstawie widm XRD*

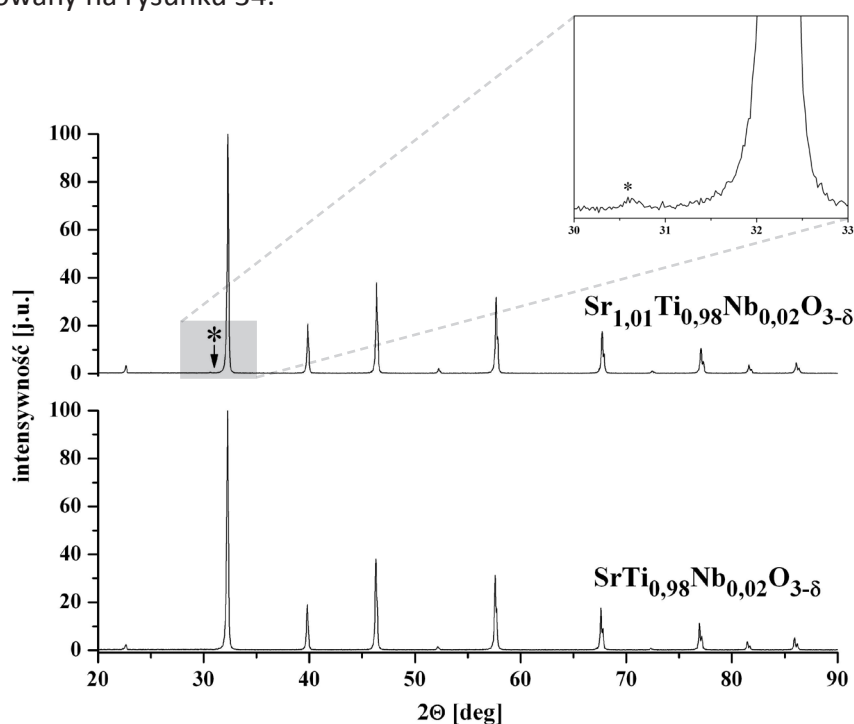
Proponowane wyjaśnienie takiego zachowania opiera się na założeniu, że w wyniku zajścia reakcji 6.2, 6.3 i 6.4 dla małych ilości domieszki powstaje materiał zawierający jony  $\text{Ti}^{3+}$  i  $\text{Nb}^{4+}$  o promieniach jonowych większych niż  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{Nb}^{5+}$ , co prowadzi do rozszerzenia komórki elementarnej. Dalsze zwiększanie ilości wprowadzanego niobu powoduje tworzenie się większej ilości fazy SrO, która nie może być skompensowana przez procesy opisane w reakcjach 6.3 i 6.4 i umożliwia tworzenie fazy  $\text{Sr}_2\text{NbO}_4$ . Utworzenie  $\text{Sr}_2\text{NbO}_4$  prowadzi do zmniejszenia rzeczywistej ilości niobu w strukturze perowskitu, a w konsekwencji do zmniejszenia rozmiarów komórki elementarnej. W celu weryfikacji tej hipotezy wykonano dodatkową próbkę 101STNb02 o nominalnym składzie  $\text{Sr}_{1,01}\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ , zawierającą nadmiar strontu. Przedstawione na rysunku 33 porównanie widm dyfrakcyjnych materiałów o stechiometrycznej i niestechiometrycznej zawartości strontu uwidacznia występowanie fazy  $\text{Sr}_2\text{NbO}_4$  tylko w widmie próbki z nadmiarem strontu.

Jednocześnie, jak wskazuje tabela 2, nadmiar strontu prowadzi do zmniejszenia wymiarów komórki elementarnej. Wyniki te potwierdzają zaproponowane wyjaśnienie procesu zmian wielkości komórki elementarnej w funkcji stopnia domieszkowania niobem.

Uzyskanie odpowiednio wysokiego poziomu przewodności elektrycznej dla domieszkowanych tytanianów strontu wymaga poddania materiału procesowi redukcji. W jego następstwie część tlenu zostaje usunięta ze struktury, pozostawiając wakancje tlenowe.

$$n = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [D^{\bullet}], \quad (6.5)$$

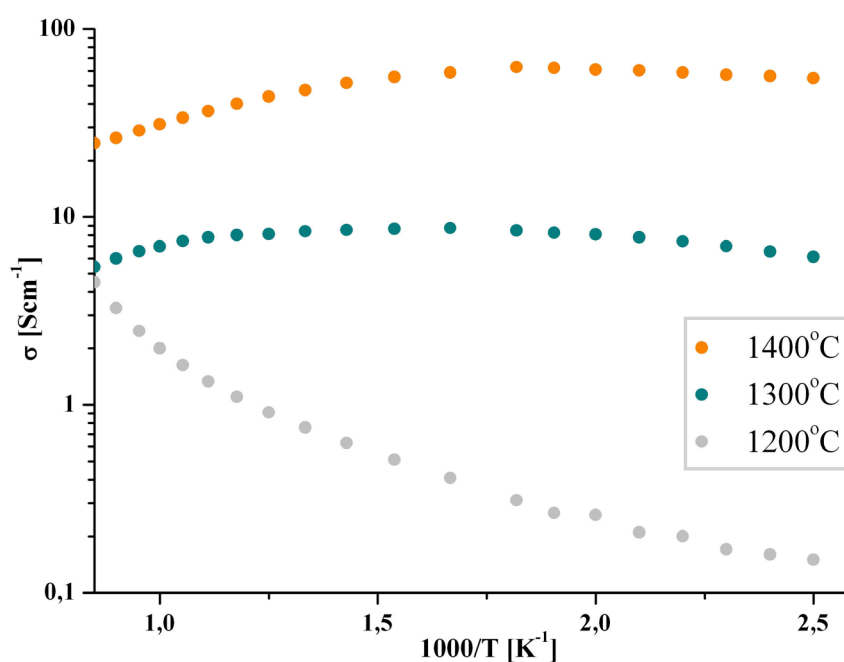
Zgodne z równaniem 6.5, przedstawiającym warunek elektroobojętności układu, koncentracja elektronów  $n$ , będących nośnikami ładunku, jest sumą koncentracji domieszek donorowych  $[D^{\bullet}]$  i wakancji tlenowych  $[V_O^{\bullet\bullet}]$ . Widać zatem, że za zwiększenie poziomu wartości przewodnictwa elektrycznego odpowiada zwiększenie ilości wakancji tlenowych. Wpływ temperatury redukcji w wodorze na przewodnictwo elektryczne próbek został zobrazowany na rysunku 34.



Rys.33. Porównanie widm dyfrakcyjnych związków  $SrTi_{0,98}Nb_{0,02}O_{3-\delta}$  i  $Sr_{1,01}Ti_{0,98}Nb_{0,02}O_{3-\delta}$ . W prawym górnym rogu umieszczono powiększony fragment widma  $Sr_{1,01}Ti_{0,98}Nb_{0,02}O_{3-\delta}$  potwierdzający obecność fazy  $Sr_2NbO_4$

Jak można zauważyć, przewodność elektryczna znacząco rośnie wraz ze wzrostem temperatury redukcji. Co również istotne, zmienia się kształt krzywej zależności przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury. Dla materiałów zredukowanych w temperaturze 1200°C opisywana zależność ma charakter typowo

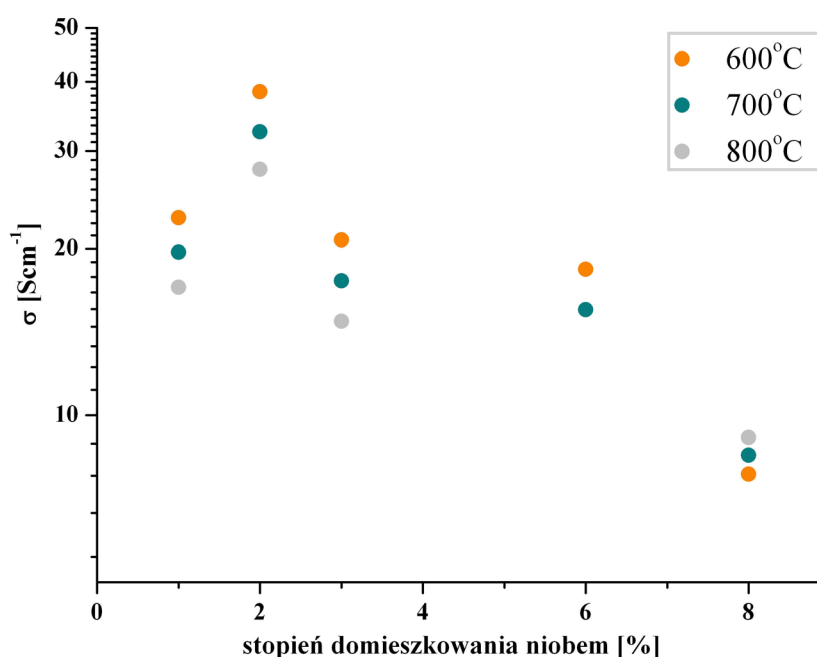
aktywacyjny w mierzonym zakresie temperatur. Natomiast w próbkach zredukowanych w wyższych temperaturach zależność przewodności od temperatury ma w zakresie niskich i wysokich temperatur charakter odpowiednio aktywacyjny i typu metalicznego. Takie zachowanie Li i inni [35] tłumaczą zmianą mechanizmu przewodnictwa. Według nich, w niższych temperaturach dominuje mechanizm polaronowy, w którym zlokalizowane elektrony przeskakują pomiędzy jonami  $Ti^{3+}$  i  $Nb^{4+}$  a  $Ti^{4+}$  i  $Nb^{5+}$ . Po osiągnięciu odpowiedniej temperatury nośniki ładunków stają się zdelokalizowane i zaczyna dominować mechanizm przewodzenia typowy dla metali. Inaczej kwestię tą rozpatrują Irvine [34] i Moss [32,46], którzy zmianę charakteru przewodnictwa tłumaczą procesem powstawania na granicach ziaren wysokooporowej fazy. W niższych temperaturach składowa oporu pochodząca od granic międzyziarnowych jest dominująca, natomiast zwiększenie temperatury próbki prowadzi do jej zmniejszania, aż do momentu, w którym obserwowana jest tylko metaliczna zależność wynikająca z przewodnictwa objętościowego materiału.



Rys.34. Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla próbki STNb02 poddanej procesowi redukcji w wodorze w różnych temperaturach

Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że domieszkowanie niobem tytanianu strontu ma odmienny charakter niż opisywana w literaturze modyfikacja lantanem

[66,67] i itrem [68,69]. Zwiększanie ilości itru i lantanu w strukturze perowskitu powoduje wzrost przewodności elektrycznej w całym zakresie modyfikacji struktury, natomiast domieszkowanie niobem prowadzi do osiągnięcia maksymalnej przewodności przy konkretnej ilości wprowadzanego metalu. Zależność przewodności elektrycznej od stopnia domieszkowania niobem została przedstawiona na rysunku 35. Największa wartość przewodności w zakresie temperatur 600 – 800°C osiągana jest dla próbek domieszkowanych niobem w ilości 2% molowych. Jest ona ściśle powiązana ze zmianami wielkości komórki elementarnej. Przy koncentracji niobu na poziomie 2% molowych modyfikowany tytanian strontu charakteryzuje się najwyższym poziomem przewodności elektrycznej i największym rozmiarem komórki elementarnej. Zbieżność tych dwóch parametrów potwierdza zależność przewodności elektrycznej od ilości zredukowanych jonów  $Ti^{3+}$  i  $Nb^{4+}$ .

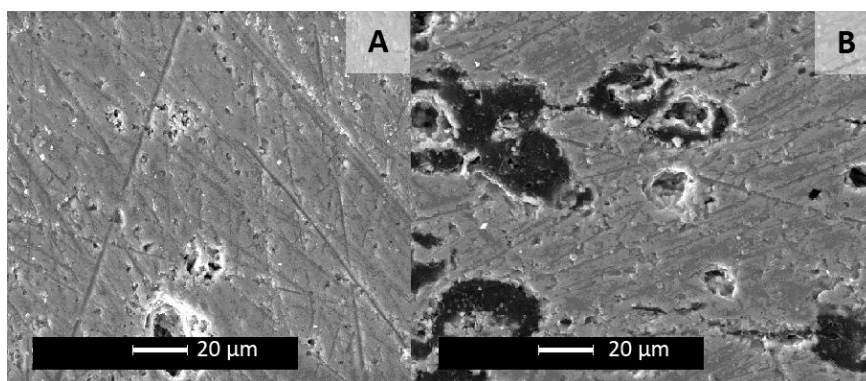


Rys.35. Zależność przewodności elektrycznej od stopnia domieszkowania niobem określona w trzech różnych temperaturach

Maksymalna wartość przewodności elektrycznej, osiągnięta w zakładanej temperaturze pracy ogniwa (800°C), wynosi około  $30 Scm^{-1}$  i jest wystarczająca do zastosowań w materiałach anodowych. Należy jednak zaznaczyć, że wartości te zmierzono dla litych spieków, natomiast pracująca anoda musi charakteryzować się



przynajmniej porowatością rzędu 30%. W celu określenia wpływu porowatości na poziom przewodności elektrycznej wytworzono serię próbek o różnej porowatości. Porowate próbki wytwarzano poprzez zmieszanie w odpowiednim stosunku wagowych materiału STNb02 ze skrobią ziemniaczaną. Z otrzymanej mieszaniny uformowano próbki w procesie ściskania pod ciśnieniem 200 MPa, które wygrzano w powietrzu w temperaturze 700°C. W wyniku tego procesu skrobia ziemniaczana spaliła się, pozostawiając w próbce pożądane pory. Na rysunku 36 zestawiono zdjęcia SEM próbki o porowatości wynoszącej odpowiednio: 9% i 29%. Otrzymane pory charakteryzują się nieregularnym kształtem. Ich wielkość jest w zakresie od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów.

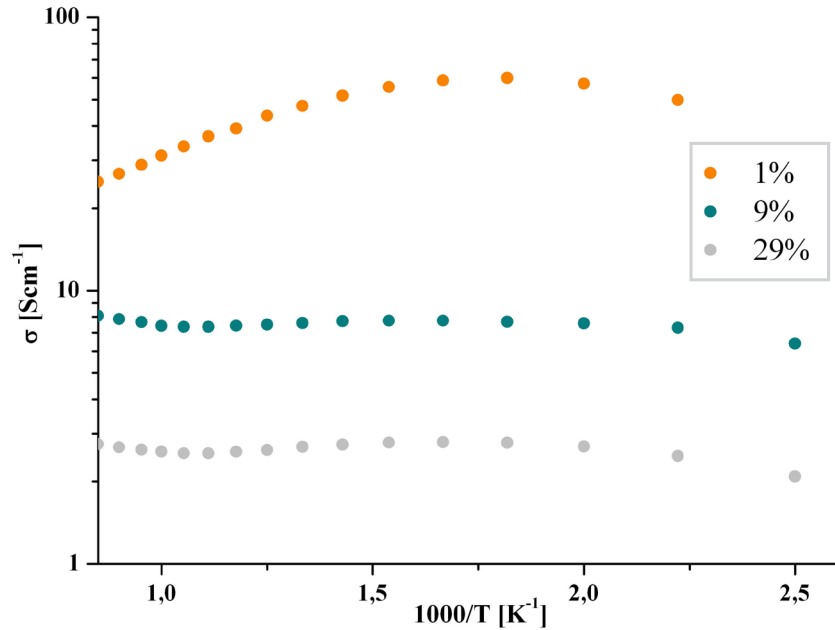


Rys.36. Obrazy SEM próbek STNb02 o porowatości równej 9% (zdjęcie A) i 29% (zdjęcie B)

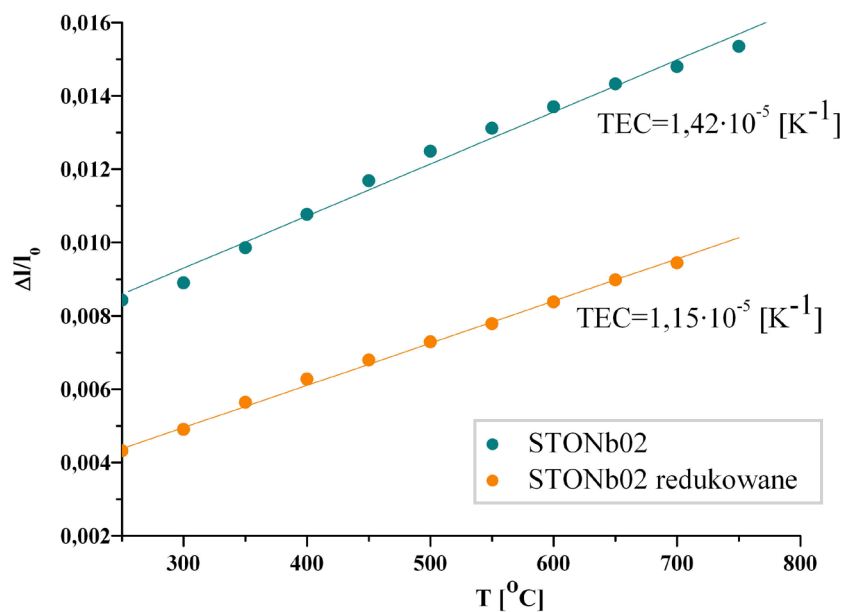
Wykres obrazujący zmiany przewodności elektrycznej materiału STNb02 w zależności od porowatości próbki przedstawiono na rysunku 37. Wynika z niego, że wartość porowatości ma znaczący wpływ na przewodność elektryczną. Jak można zauważyć zmiana porowatości próbki prowadzi do spadku przewodności elektrycznej oraz wpływa na kształt krzywej zależności przewodności elektrycznej funkcji odwrotności temperatury. Zwiększenie porowatości do 29% prowadzi do spadku przewodności elektrycznej o więcej niż rząd wielkości w stosunku do próbki litej (1% porowatości). Mimo wszystko jest to poziom akceptowalny dla materiałów anodowych.

Istotnym czynnikiem umożliwiającym wykorzystanie materiału anodowego do budowy ogniwa paliwowego jest dopasowanie pod względem rozszerzalności termicznej do pozostałych komponentów układu. Przeprowadzone badania współczynnika

rozszerzalności termicznej (TEC), których wyniki zaprezentowano na rysunku 38, pokazują, że wartość współczynnika TEC zależy od stopnia utlenienia materiału. Współczynnik rozszerzalności TEC zredukowanej próbki STNb02 wynosi  $1,15 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , a elektrolitu YSZ –  $1,08 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [70]. Takie dopasowanie współczynników pozwala sądzić, że ogniwo paliwowe z elektrolitem YSZ i anodą STNb02 będzie charakteryzować się stabilnością mechaniczną.



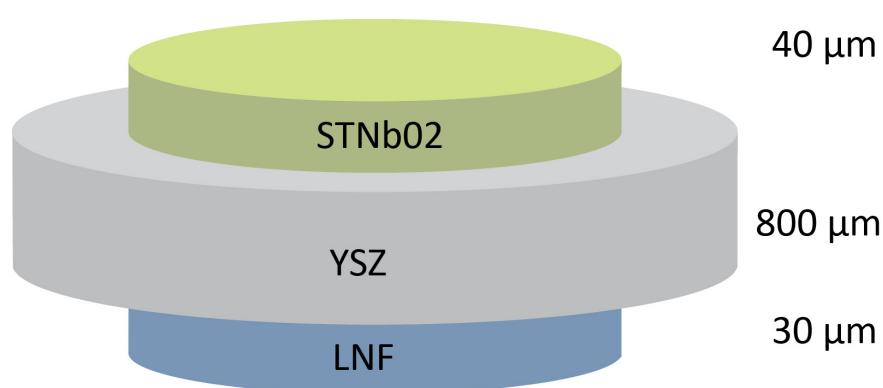
Rys.37. Wykresy przewodnictwa elektrycznego w funkcji odwrotności temperatury dla próbek STNb02 o różnym stopniu porowatości



Rys.38. Wyniki pomiaru współczynnika rozszerzalności temperaturowej materiału STNb02 utlenionego i zredukowanego w wodorze w temperaturze  $1400^{\circ}\text{C}$

#### 6.4. Badanie ogniw z anodą wykonaną z $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-6}$

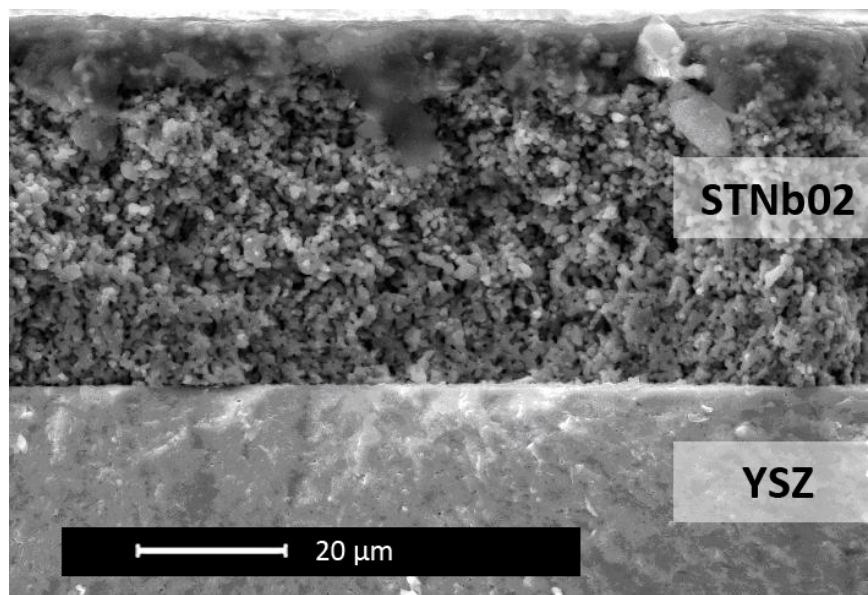
Na podstawie wyników opisanych w poprzednim rozdziale za optymalny materiał anodowy uznano związek o składzie  $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-6}$  redukowany w wodorze w temperaturze 1400°C. W celu oceny jego przydatności jako anody, przygotowano ogniwa na podłożu elektrolitowym. Schemat budowy ogniwa przedstawia rysunek 39.



*Rys.39. Schemat ogniwa z anodą STNb02 zbudowanego na podłożu elektrolitowym. Na rysunku podano przybliżone wartości grubości warstw poszczególnych elementów ogniwa*

Podłoża wykonano z tlenku cyrkonu stabilizowanego w ośmiu procentach molowych tlenkiem itru (Y8SZ) firmy Tosoh. Proszek ten został sprasowany pod ciśnieniem 200 MPa i wygrzany w temperaturze 1400°C. Otrzymane w wyniku tego procesu podłoże elektrolitowe miało kształt pastylek o średnicy 12,5 mm i grubości 0,8 mm. Na tak przygotowany elektrolit naniesiono materiał anodowy w formie pasty. Pasta została przygotowana poprzez zmieszanie dobrze zmielonego materiału STNb02 z organicznym binderem (ESL 403) oraz sadzą dodawaną w ilości 5% wagowych, w celu zapewnienia odpowiedniej porowatości warstwy anodowej. Wygrzanie w temperaturze 700°C w atmosferze powietrza naniesionej warstwy anodowej doprowadziło do wypalenia sadzy i związków organicznych. Tak wytworzone półogniwa poddano procesowi redukcji

w temperaturze 1400°C w atmosferze wodoru. Zdjęcie SEM przekroju zredukowanego półogniwa zaprezentowano na rysunku 40.

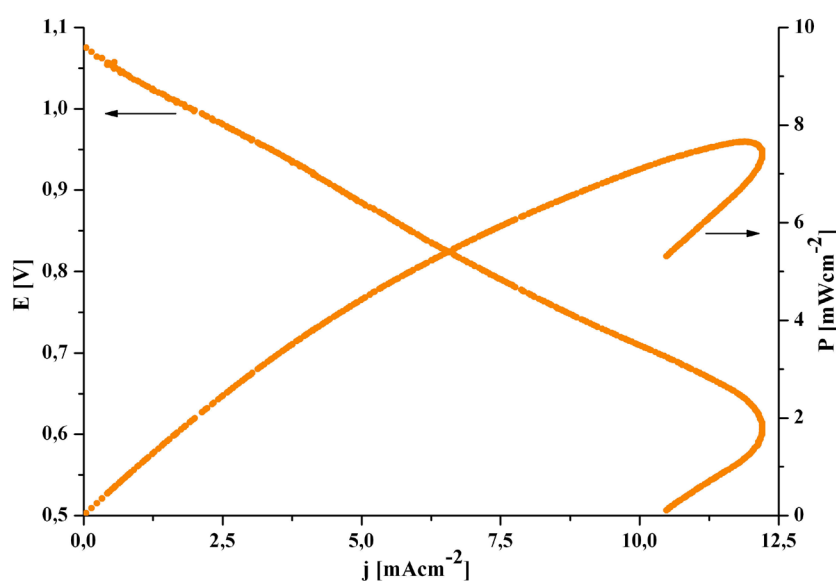


Rys.40. Obraz SEM przekroju półogniwa powstałego poprzez zredukowanie warstwy anodowej STNb02 nałożonej na elektrolit YSZ

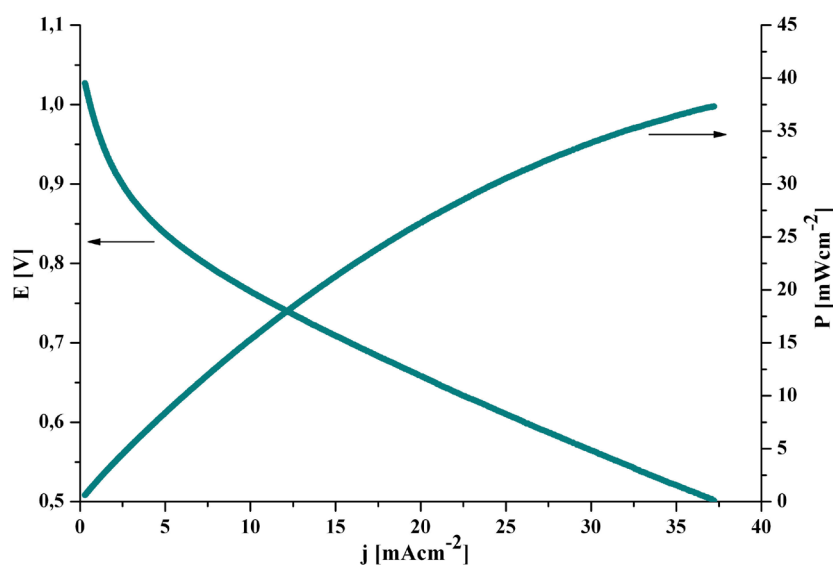
Jak można zauważyć, udało się otrzymać jednorodną, porowatą warstwę anody, dobrze przylegającą do litego elektrolitu. Grubość otrzymanych tą metodą warstw anodowych wynosiła około 20  $\mu\text{m}$ . W dalszej kolejności na zredukowane półogniwo nałożono pastę katodową LNF ( $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ ) przygotowaną w ECN (Energy Research Center of the Netherlands) w Holandii. Grubość katody wynosiła około 30  $\mu\text{m}$ . Wypalanie organicznych dodatków zawartych w paście katodowej i spiekanie katody następowały w komorze pomiarowej w warunkach pracy ogniwa.

Charakterystykę prądowo-napięciową i wykres gęstości mocy ogniwa z anodą STNb02 w funkcji gęstości prądu w temperaturze 800°C przedstawia rysunek 41. Napięcie obwodu otwartego (OCV) wynosi 1,07 V i jest bliskie wartości teoretycznej 1,1 V, obliczonej z równania Nernsta. Świadczy to o szczelności układu pomiarowego oraz dobrej jakości, litej warstwy elektrolitu. Dla porównania parametrów ogniwa z anodą STNb02 zbudowano ogniwo referencyjne z powszechnie stosowaną anodą z cermetu niklowego. Charakterystyka ogniwa referencyjnego otrzymana również w temperaturze 800°C została przedstawiona na rysunku 42. Porównanie obu charakterystyk pokazuje

że, otrzymana moc ogniwa z anodą STNb02 poniżej  $10 \text{ mWcm}^{-2}$  jest znacząco niższa od wartości uzyskanej przez referencyjne ogniwo (około  $40 \text{ mWcm}^{-2}$ ). Co również istotne, krzywa gęstości mocy ogniwa z anodą STNb02 w rejonie wysokich gęstości prądów ulega nietypowemu zakrzywieniu. Obserwowany proces jest odwracalny. Zachowanie takie wytłumaczyć można niską aktywnością katalityczną anody. W pewnym momencie reakcje na anodzie zachodzą zbyt wolno uniemożliwiając dalszy wzrost gęstości prądu produkowanego przez ogniwo.

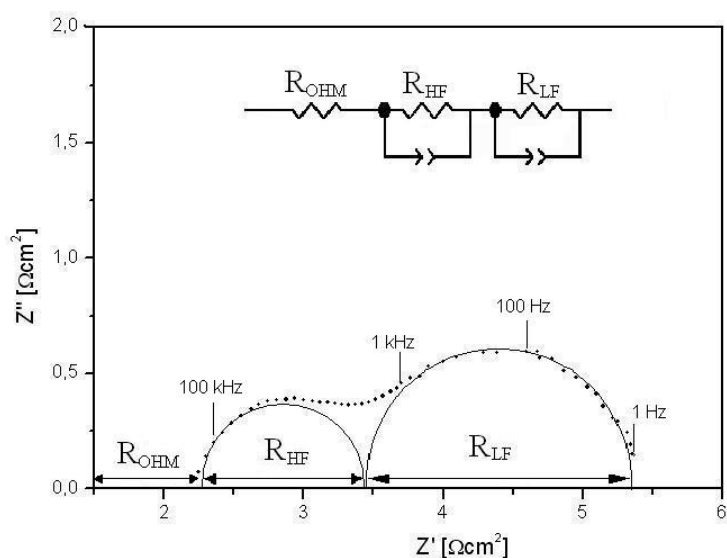


Rys.41. Charakterystyka prądowo-napięciowa oraz krzywa gęstości mocy ogniwa z anodą  $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$  w temperaturze  $800^\circ\text{C}$



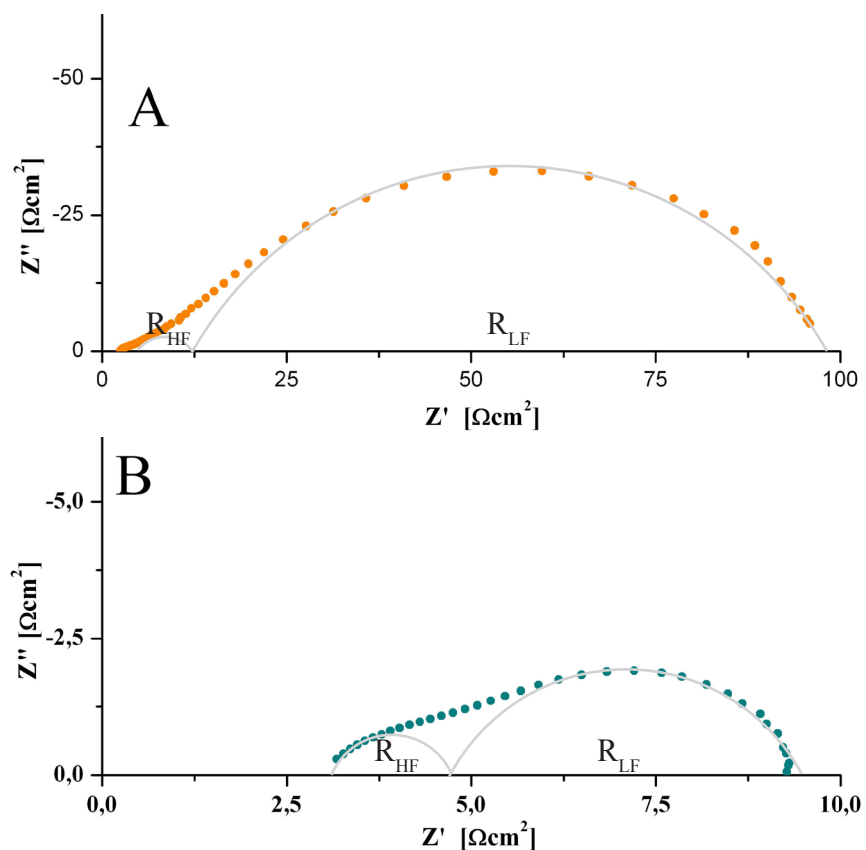
Rys.42. Charakterystyka prądowo-napięciowa oraz krzywa gęstości mocy ogniwa referencyjnego z anodą Ni/YSZ w temperaturze  $800^\circ\text{C}$

W celu znalezienia przyczyn, dla których ogniwo z anodą STNb02 charakteryzuje się tak niską sprawnością, przeprowadzono badania metodą spektroskopii impedancyjnej w warunkach pracy ogniwa przy potencjale 0,7 V. Typowe widmo dla badanych ogniw z anodą STNb02 wraz z przyjętym schematem zastępczym układu pokazano na rysunku 43. Zaproponowany układ zastępczy składa się z szeregowego oporu  $R_{OHM}$  interpretowanego jako oporność omowa układu oraz dwóch szeregowo połączonych elementów CPE-R (Constant Phase Element – Resistor), oznaczone odpowiednio symbolami HF (wysokich częstotliwości) i LF (niskich częstotliwości). Odpowiadają one oporom polaryzacyjnym układu związanym z procesami katalitycznymi oraz transportem substratów i produktów reakcji.



Rys.43. Widmo IS ogniwa paliwowego otrzymane w temperaturze 800°C przy potencjale 0,7 V oraz schemat zastępczy układu

Na rysunku 44 przedstawiono wyniki badań spektroskopii impedancyjnej ogniwa z anodą STNb02 i ogniwa referencyjnego z anodą z cermetu niklowego. Porównanie widm impedancyjnych wyraźnie pokazuje różnicę w wielkości drugiego kółka związanego z elementem CPE- $R_{LF}$ . Sugeruje to niewystarczającą aktywność katalityczną anody STNb02 oraz może wynikać z braku składowej jonowej przewodnictwa elektrycznego znacząco ograniczającej granicę trzech faz, na której zachodzi katalityczna reakcja utleniania paliwa.



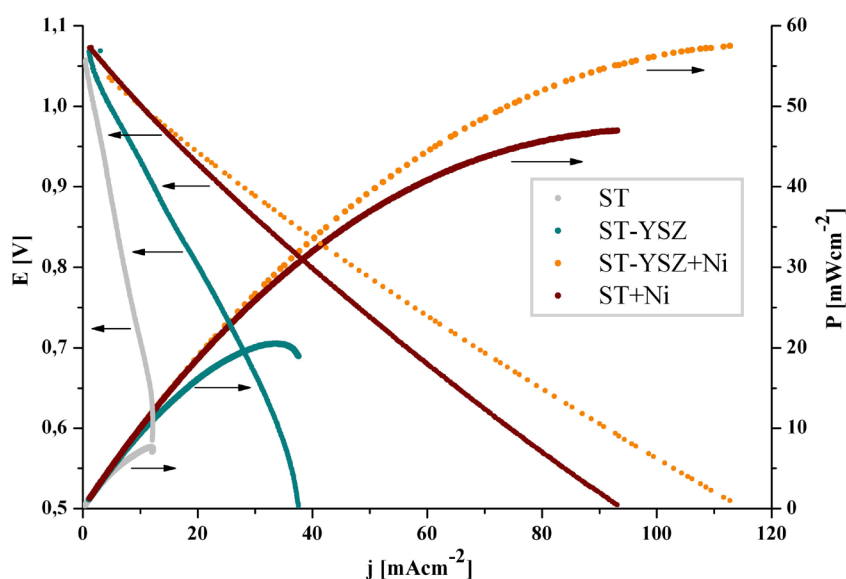
Rys.44. Porównanie widm impedancyjnych ogniwa z anodą STNb2 (A) i ogniwa z anodą wykonaną z cermetu niklowego (B) w temperaturze 800°C

W celu poprawienia wydajności anody perowskitowej dokonano jej modyfikacji, która polegała na przygotowaniu kompozytu z materiałem elektrolitowym oraz wprowadzeniu do anody centrów aktywności katalitycznej. Kompozyt STNb02-YSZ zapewnia mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe, analogicznie jak w przypadku cermetu niklowego. Transport elektronów w układzie kompozytowym odbywa się za pośrednictwem materiału perowskitowego STNb02, natomiast za przewodnictwo jonów odpowiada faza elektrolitowa YSZ. Wyniki badań nad optymalnym składem kompozytu pokazały, że najlepsze właściwości posiada kompozyt o składzie 70% wagowych materiału perowskitowego i 30% YSZ [72]. Zwiększenie aktywności katalitycznej anody można osiągnąć poprzez wprowadzenie niewielkich ilości metali, charakteryzujących się wysoką energią aktywacji katalitycznej, takich jak: ruten, nikiel, cer, platyna, pallad [73-75]. Ze względów ekonomicznych i technologicznych w pierwszej kolejności użyto niklu. Nikiel został wprowadzony do anody poprzez nasączenie zredukowanej warstwy



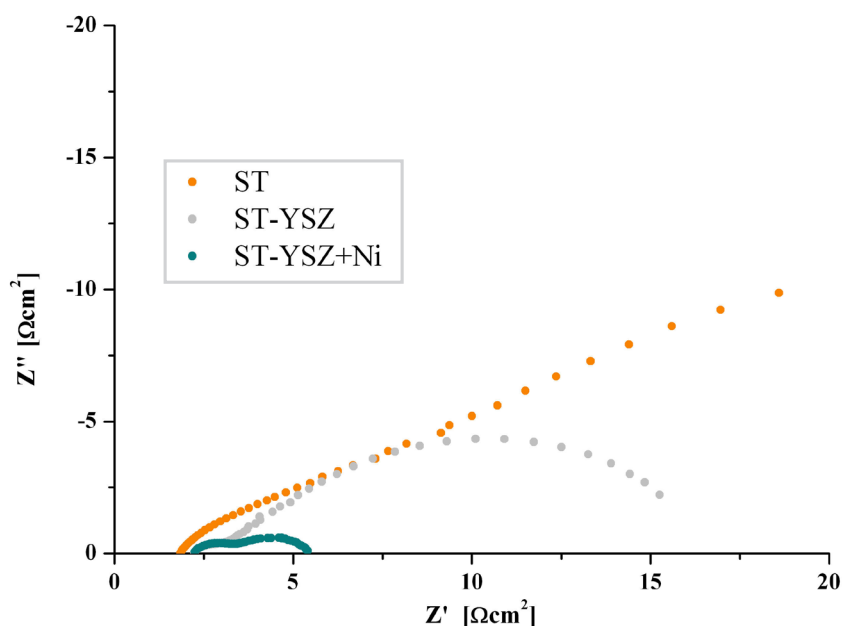
0,1 M alkoholowym roztworem azotanu niklu. Ilość osadzonego niklu określana była na podstawie przyrostu masy.

Zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych i uzyskiwanych gęstości mocy ogniów ze zmodyfikowaną anodą przedstawiono na rysunku 45. Wszystkie ogniwa badano w temperaturze 800°C Wyniki te wyraźnie pokazują, że każda z wprowadzonych modyfikacji znacząco poprawia parametry ogniwa. Najlepsze efekty daje jednocześnie zastosowanie anody kompozytowej oraz nasączenie jej niklem. Wyniki uzyskane metodą spektroskopii impedancyjnej przedstawiono na rysunku 46. Zestawienie poszczególnych składowych widm impedancji spektroskopowej przebadanych ogniów umieszczono w tabeli 3. Wyniki potwierdzają, że wprowadzenie zarówno fazy przewodzącej jonowo, jak i czynnika zwiększającego aktywność katalityczną, powodują zmniejszenie wartości oporu  $R_{LF}$ . Prowadzi to do obniżenia powierzchniowej oporności właściwej ogniwa (ASR) i w konsekwencji do znaczącego wzrostu mocy ogniwa. Uzyskane wartości mocy ogniwa z kompozytową, nasączaną niklem anodą są porównywalne lub nawet nieznacznie wyższe od wydajności ogniwa referencyjnego o standardowej anodzie wykonanej z cermetu niklowego.



Rys.45. Zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych oraz wykresów gęstości mocy dla ogniów: z anodą STNbO2 (ST), z anodą kompozytową STNbO2-YSZ (ST-YSZ), z anodą STNbO2 nasączoną niklem (ST+Ni) oraz z anodą kompozytową STNbO2-YSZ nasączoną niklem (ST-YSZ+Ni) w temperaturze 800°C





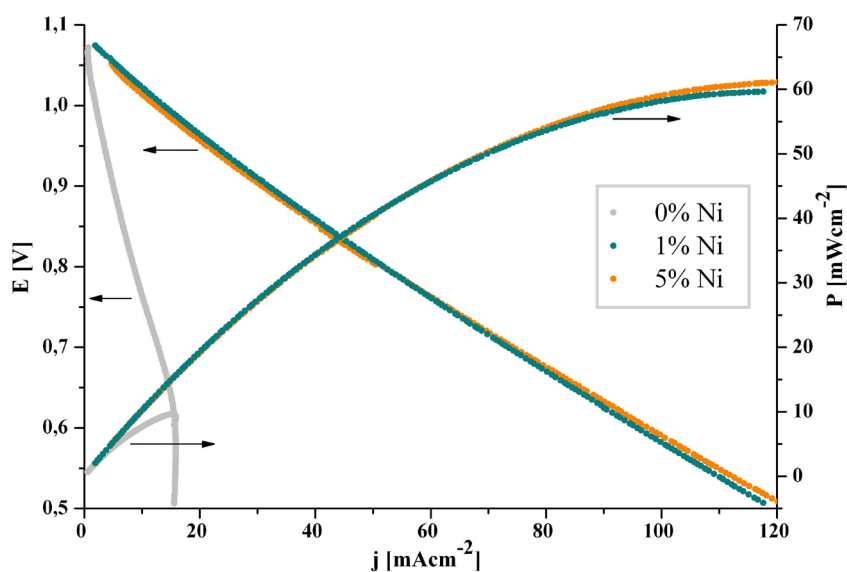
Rys.46. Widma impedancyjne: ogniwa z anodą STNbO2 (ST), ogniwa z anodą kompozytową STNbO2-YSZ (ST-YSZ) i ogniwa z anodą kompozytową STNbO2-YSZ nasączoną niklem (ST-YSZ+Ni) w temperaturze 800°C

Analiza pozostałych składowych widm impedancji spektroskopowej ogniw (tabela 3) pokazuje, że składowa  $R_{HF}$  jak również  $R_{OHM}$  przyjmuje w przybliżeniu stałą wartość. Wartość składowej omowej oporu zależy głównie od oporności warstwy elektrolitu. Obliczenie teoretycznej wartości oporu 0,8 mm warstwy YSZ o przewodności  $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  w temperaturze 800°C. daje wartość  $2,3 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ , co w przybliżeniu odpowiada zmierzonym wartościom  $R_{OHM}$ .

Rodzaj ogniwa	$R_{OHM}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$R_{HF}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	$R_{LF}$ [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	ASR [ $\Omega\text{cm}^2$ ]	Maksymalna gęstości mocy [ $\text{mWcm}^{-2}$ ]
ST	1,8	1,4	27,8	31,0	7,6
ST-YSZ	2,4	1,1	12,5	16,0	20,5
ST+Ni	2,1	1,3	2,0	5,4	47,0
ST-YSZ+Ni	2,5	1,0	1,2	4,7	57,5
Ni/YSZ	2,7	2,4	5,8	10,9	37,2

Tabela 3. Zestawienie wartości: składowych oporów widma impedancji spektroskopowej, powierzchniowej oporności właściwej ogniwa (ASR) oraz jego maksymalnej gęstości mocy dla wszystkich rodzajów przebadanych ogniw

W celu określenia wpływu koncentracji niklu na wydajność ogniwa wykonano badania na serii próbek o różnym stopniu nasączenia. Rysunek 47 przedstawia zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych oraz wykresów gęstości mocy ogniw nasączonych niklem, w którym ilość niklu wprowadzonego do anody wynosiła odpowiednio 1% i 5% jej masy. Zaprezentowano również ogniwo referencyjne z anodą STNb02 bez dodatku niklu. Nie zaobserwowano różnicy pomiędzy wydajnością ogniw z anodą o różnym stopniu nasączenia niklem. Prawdopodobnie nawet bardzo niewielka ilość niklu zapewnia odpowiednią aktywność katalityczną anody. Tym samym aktywność katalityczna przestaje już być czynnikiem ograniczającym moc pracującego ogniwa i dalsze wprowadzanie niklu nie prowadzi do polepszenia jego parametrów.



Rys.47. Zestawienie charakterystyk prądowo-napięciowych oraz wykresów gęstości mocy ogniw z anodą STNb02 w różnym stopniu nasączonej niklem w temperaturze 800°C

## 7. PODSUMOWANIE ORAZ PRZEWIDYWANE KIERUNKI ROZWOJU

W ramach niniejszej pracy przeprowadzono badania nad optymalizacją właściwości strukturalnych i elektrycznych modyfikowanego materiału perowskitowego  $\text{SrTiO}_3$ . Modyfikacja polegała na domieszkowaniu lantanem i itrem podsieci A, niobem podsieci B oraz wprowadzeniu azotu w podsieć tlenową struktury  $\text{ABO}_3$ . Otrzymane materiały poddano analizie właściwości strukturalnych i elektrycznych. Na podstawie otrzymanych rezultatów wytypowano materiał  $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ , którego właściwości spełniają wymagania stawiane materiałom anodowym tlenkowych ogniw paliwowych. Następnie wytworzono i przebadano ogniwo paliwowe z anodą STNb02. Z przeprowadzonych badań wyciągnięto następujące wnioski:

- Spośród trzech przebadanych metod syntezy domieszkowanych tytanianów strontu, za najbardziej odpowiednią uznano metodę syntezy w fazie stałej. Jest ona stosunkowo prosta do przeprowadzenia, powtarzalna i prowadzi do powstania materiału czystego fazowo.
- Opracowana metoda azotowania domieszkowanych tytanianów strontu prowadzi do znacznego poprawienia właściwości elektrycznych materiałów. Konieczność stosowania wysokich temperatur oraz ścisłego kontrolowania wielu parametrów potrzebnych do zapewnienia powtarzalności otrzymywanych wyników, znacznie ogranicza zastosowanie tej metody wytwarzania tlenkowych ogniw paliwowych w skali przemysłowej.
- W pewnych warunkach, proces azotowania prowadzi do powstawania na powierzchni warstwy azotków. Warstwa ta charakteryzuje się wysoką przewodnością elektryczną oraz bardzo małą stabilnością.
- Związek o składzie  $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$  uznano za optymalny pod względem stopnia domieszkowania niobem. Badania dla różnych temperatur redukcji wykazały, że do zapewnienia odpowiedniego poziomu przewodności elektrycznej wymagana jest redukcja w atmosferze wodoru w temperaturze przynajmniej  $1400^\circ\text{C}$ .
- Badania ogniw paliwowych z anodą  $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$  pokazują, że materiał ten nie posiada wystarczającej aktywności katalitycznej, jak również odpowiedniego poziomu przewodności jonowej. W związku z tym zaproponowano wytworzenie

anody kompozytowej STNb-YSZ nasączonej niklem. Badania potwierdziły słuszność takiego postępowania, a otrzymane wyniki i osiągnięte moce ogniwa pozwalają twierdzić, iż opracowana anoda ma właściwości porównywalne z cermetem niklowym.

Dalsze badania w tej tematyce powinny pójść w kierunku opracowania metody wytwarzania ogniw opartych na podstawie anodowej. Pozwoli to na znaczne zmniejszenie grubości elektrolitu, co powinno skutkować zmniejszeniem powierzchniowej oporności właściwej ogniwa i tym samym wzrostem otrzymywanych mocy. Ostatecznym potwierdzeniem możliwości stosowania tak powstałych ogniw będzie przeprowadzenie długoterminowych pomiarów stabilności układu, zbadanie możliwości zastosowania paliw węglowodorowych do zasilania ogniwa oraz poznanie wpływu zanieczyszczeń paliwa na wydajność pracy anody.

## BIBLIOGRAFIA:

- [1] <http://hydrogencommerce.com/PDF/fcpassengerboat-Machens.pdf> (luty 2011)
- [2] <http://www.h2mobility.org> (luty 2011)
- [3] <http://www.utcpower.com/> (luty 2011)
- [4] <http://www.hydrogenllc.net/> (luty 2011)
- [5] MTU Report Issue 3/2009 ([www.mtu-online.com](http://www.mtu-online.com)) (luty 2011)
- [6] J. Van herle, F. Marechal, S. Leuenberger, D. Favrat, *Energy balance model of a SOFC cogenerator operated with biogas*, Journal of Power Sources **118** (2003) 375–383
- [7] J. Staniforth, K. Kendall, *Biogas powering a small tubular solid oxide fuel cell*, Journal of Power Sources **71** (1998) 275–277
- [8] A. Wojcik, H. Middleton, I. Damopoulos, J. Van herle, *Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources **118** (2003) 342–348
- [9] A. Fuerte, R.X. Valenzuela, M.J. Escudero, L. Daza, *Ammonia as efficient fuel for SOFC*, Journal of Power Sources **192** (2009) 170–174
- [10] <http://www.lilliputiansystemsinc.com> (luty 2011)
- [11] <http://www.energy.siemens.com/entry/energy/hq/en/> (luty 2011)
- [12] P. Piroonlerkgul, N. Laosiripojana, A. Adesina, S. Assabumrungrat, *Performance of biogas-fed solid oxide fuel cell systems integrated with membrane module for CO<sub>2</sub> removal*, Chemical Engineering and Processing **48** (2009) 672–682
- [13] J. Fleig, *Solid Oxide Fuel Cell cathodes: polarization mechanisms and modeling of the electrochemical performance*, Annual Review of Materials Research **33** (2003) 361–382
- [14] *Fuel Cell Handbook (Seventh Edition)* November 2004
- [15] S.C. Singhal, M. Dokiya, *Solid oxide fuel cells VIII*, The Electrochemical Society, 2003
- [16] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, *Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability*, Journal of Power Sources **182** (2008) 400–412
- [17] O. Yamamoto, *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*, Electrochimica Acta **45** (2000) 2423–2435

- [18] V. Lakshmi, R. Bauri, S. Paul, *Effect of fuel type on microstructure and electrical property of combustion synthesized nanocrystalline scandia stabilized zirconia*, *Materials Chemistry and Physics* doi:10.1016/j.matchemphys.2010.12.050
- [19] M.S. Bhuvanewari, S. Selvasekarapandian, M. Vijayakumar, G. HiranKumar, G. Ramprasad, R. Subramanian, P.C. Angelo, *Ionic conductivity studies on Mg stabilized zirconia by impedance spectroscopy*, *Ceramics International* **30** (2004) 1631–1634
- [20] R. Muccillo, R.C. Buissa Netto, E.N.S. Muccillo, *Synthesis and characterization of calcia fully stabilized zirconia solid electrolytes*, *Materials Letters* **49** (2001) 197–201
- [21] J. Fergus, *Electrolytes for solid oxide fuel cells*, *Journal of Power Sources* **162** (2006) 30–40
- [22] J. Molenda, K. Świerczek, W. Zająac, *Functional materials for the IT–SOFC*, *Journal of Power Sources* **173** (2007) 657–670
- [23] N. Sammesa, R. Phillips, A. Smirnova, *Proton conductivity in stoichiometric and sub-stoichiometric yttrium doped SrCeO<sub>3</sub> ceramic electrolytes*, *Journal of Power Sources* **134** (2004) 153–159
- [24] X. Fu, J. Luo, A. Sanger, N. Luo, K. Chuang, *Y-doped BaCeO<sub>3</sub>-I nanopowders as proton-conducting electrolyte materials for ethane fuel cells to co-generate ethylene and electricity*, *Journal of Power Sources* **195** (2010) 2659–2663,
- [25] S. Skinner, *Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes*, *International Journal of Inorganic Materials* **3** (2001) 113–121
- [26] A. Orera P. Slater, *New Chemical Systems for Solid Oxide Fuel Cells*, *Chemistry of Materials* **22** (2010) 675–690
- [27] A. Atkinson, S. Barnett, R. Gorte, J. Irvine, A. McEvoy, M. Mogensen, S. Singhal, J. Vohs, *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*, *Nature Materials* **3** (2004) 17–27
- [28] S.Molin, B. Kusz, M. Gazda, P. Jasinski, *Evaluation of porous 430L stainless steel for SOFC operation at intermediate temperatures*, *Journal of Power Sources* **181** (2008) 31–37
- [29] J.Bentzen, J.Høgh, R. Barfod, A. Hagen, *Chromium Poisoning of LSM/YSZ and LSCF/CGO Composite Cathodes*, *FUEL CELLS* **09** **6** (2009) 823–832

- [30] R. Gorte, J. Vohs, *Nanostructured anodes for solid oxide fuel cells*, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **14** (2009) 236–244
- [31] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration*, *Solid State Ionics* **132** (2000) 261–269
- [32] S. Primdahl, *Nickel/Yttria-Stabilised Zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells*, rozprawa doktorska, University of Twente, Holandia i Risø National Laboratory, Dania 1999
- [33] R. Moos, S. Schöllhammer, K. Härdtl, *Electronmobility of  $Sr_{1-x}La_xTiO_3$  ceramics between 600 °C and 1300 °C*, *Applied Physics A* **65** (1997) 291–294
- [34] P. Slater, D. Fagg, J. Irvine, *Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells*, *Journal of Materials Chemistry* **7** (1997) 2495–2498
- [35] J. Irvine, P. Slater, P. Wright, *Synthesis and Electrical Characterisation of the Perovskite Niobate-Titanates,  $Sr_{1-x/2}Ti_{1-x}Nb_xO_3$* , *Ionics* **2** (1996) 213–216
- [36] X. Li, H. Zhao, W. Shen, F. Gao, X. Huang, Y. Li, Z. Zhu, *Synthesis and properties of Y-doped  $SrTiO_3$  as an anode material for SOFCs*, *Journal of Power Sources* **166** (2007) 47–52
- [37] H. Zhao, F. Gao, X. Li, C. Zhang, Y. Zhao, *Electrical properties of yttrium doped strontium titanate with A-site deficiency as potential anode materials for solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics* **180** (2009) 193–197
- [38] P. Blennow, K. Hansen, L. Wallenberg, M. Mogensen, *Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped  $SrTiO_3$* , *Solid State Ionics* **180** (2009) 63–70
- [39] P. Blennow, A. Hagen, K. Hansen, L. Wallenberg, M. Mogensen, *Defect and electrical transport properties of Nb-doped  $SrTiO_3$* , *Solid State Ionics* **179** (2008) 2047–2058
- [40] J. Fergus, *Oxide anode for solid oxide fuel cells*, *Solid State Ionics* **177** (2006) 1529–1541
- [41] E. Lay, G. Gauthier, S. Rosini, C. Savaniu, J. Irvine, *Ce-substituted LSCM as new anode material for SOFC operating in dry methane*, *Solid State Ionics* **179** (2008) 1562–1566



- [42] H. Kurokawa, L. Yang, C. Jacobson, L. De Jonghe, S. Visco, *Y-doped SrTiO<sub>3</sub> based sulfur tolerant anode for solid oxide fuel cells*, *Journal of Power Sources* **164** (2007) 510–51
- [43] O. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen, *A solid oxide fuel cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance*, *Solid State Ionics* **123** (1999) 199–208
- [44] S. Suzuki, H. Uchida, M. Watanabe, *Interaction of samaria-doped ceria anode with highly dispersed Ni catalysts in a medium-temperature solid oxide fuel cell during long-term operation*, *Solid State Ionics* **177** (2006) 359 – 365
- [45] R. Nishida, K. Kakinuma, H. Nishino, T. Kamino, H. Yamashita, M. Watanabe, H. Uchida, *Synthesis of nickel nanoparticles supported on hollow samaria-doped ceria particles via the solution-spray plasma technique: Anode catalysts for SOFCs*, *Solid State Ionics* **180** (2009) 968–972
- [46] J. Schooley, W. Hosler M. Cohen, *Superconductivity in semiconducting SrTiO<sub>3</sub>*, *Physical Review Letters* **12** (1964) 474
- [47] R. Moos, K. Härdtl, *Defect Chemistry of Donor-Doped and Undoped Strontium Titanate Ceramics between 1000° and 1400°C*, *Journal of the American Ceramic Society* **80** (1997) 2549–2562
- [48] T. Kolodiazny, A. Petric, *The Applicability of Sr-deficient n-type SrTiO<sub>3</sub> for SOFC Anodes*, *Journal of Electroceramics* **15** (2005) 5–11
- [49] J. Karczewski, B. Riegel, S. Molin, A. Winiarski, M. Gazda, P. Jasinski, L. Murawski, B. Kusz, *Electrical properties of Y<sub>0.08</sub>Sr<sub>0.92</sub>Ti<sub>0.92</sub>Nb<sub>0.08</sub>O<sub>3-δ</sub> after reduction in different reducing conditions*, *Journal of Alloys and Compounds* **473** (2009) 496–499
- [50] J. Karczewski, B. Riegel, M. Gazda & P. Jasinski, B. Kusz, *Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> ceramics*, *Journal of Electroceramics* **24** (2010) 326–330
- [51] J. Karczewski, B. Bochentyn, S. Molin, M. Gazda, P. Jasinski, B. Kusz, *Solid Oxide Fuel Cells with Ni infiltrated perovskite anode*, *Journal of Non-Crystalline Solids*, artykuł w trakcie recenzji
- [52] S. Luo, Z. Tang, W. Yao, Z. Zhang, *Low-temperature combustion synthesis and characterization of nanosized tetragonal barium titanate powders*, *Microelectronic Engineering* **66** (2003) 147–152

- [53] D. Miller, J. Irvine, *B-site doping of lanthanum strontium titanate for solid oxide fuel cell anodes*, Journal of Power Sources doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.067
- [54] B. Smith, W. Holler, M. Gross, *Electrical properties and redox stability of tantalum-doped strontium titanate for SOFC anodes*, Solid State Ionics doi:10.1016/j.ssi.2010.06.012
- [55] V. Vashook, L. Vasylechko, J. Zosel, R. Müller, E. Ahlborn, U. Guth, *Lanthanum-calcium chromites-titanates as possible anode materials for SOFC*, Solid State Ionics **175** (2004) 151–155
- [56] A. Ovalle, J. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J. Irvine, *Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs*, Solid State Ionics **177** (2006) 1997–2003
- [57] Y. Kim Synteses, *Crystal structures, and dielectric property of oxynitride perovskites*, rozprawa doktorska, Ohio State University, USA 2005
- [58] S. Ebbinghaus, H. Abicht, R. Dronskowski, T. Müller, A. Reller, A. Weidenkaff, *Perovskite-related oxynitrides – Recent developments in synthesis, characterisation and investigations of physical properties*, Progress in Solid State Chemistry **37** (2009) 173–205
- [59] R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P. L'Haridon, P. Verdier, *Nitrides and oxynitrides: Preparation, crystal chemistry and properties*, Journal of the European Ceramic Society **8** (1991) 197–213
- [60] A. Gomathi, S. Reshma, C. Rao, *A simple urea-based route to ternary metal oxynitride nanoparticles*, Journal of Solid State Chemistry **182** (2009) 72–76
- [61] S. Clarke, B. Guinot, C. Michie, M. Calmont, M. Rosseinsky *Oxynitride Perovskites: Synthesis and Structures of LaZrO<sub>2</sub>N, NdTiO<sub>2</sub>N, and LaTiO<sub>2</sub>N and Comparison with Oxide Perovskites*, Chemistry of Materials **14** (2002) 288–294
- [62] S. Yamamoto, Y. Ohashi, Y. Masubuchi, T. Takeda<sup>1</sup>, T. Motohashi, S. Kikkawa, *Niobium-aluminum oxynitride prepared by ammonolysis of oxide precursor obtained through the citrate route*, Journal of Alloys and Compounds **482** (2009) 160–163
- [63] S. Hashimoto, F. Poulsen, M. Mogensen, *Conductivity of SrTiO<sub>3</sub> based oxides in the reducing atmosphere at high temperature*, Journal of Alloys and Compounds **439** (2007) 232–236

- [64] A. A. L. Ferreira, a J. C. C. Abrantes, a J. A. Labrinchab and J. R. Frade, *Oxygen Losses and Electrical Conductivity of  $SrTi_{1-y}Nb_yO_{3+\delta}$  Materials*, Journal of the European Ceramic Society **19** (1999) 773–776
- [65] P. Blennow, *Strontium Titanate-based Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*, rozprawa doktorska, Lund University, Szwecja i Risø National Laboratory, Dania 2007
- [66] S. Hashimoto, L. Kindermann, F. Poulsen, M. Mogensen, *A study on the structural and electrical properties of lanthanum-doped strontium titanate prepared in air*, Journal of Alloys and Compounds **397** (2005) 245–249
- [67] K. Uematsu, O. Sakurai, N. Mizutani, M. Kato, *Electrical properties of La-doped  $SrTiO_3$  (La: 0.1 to 2.0 at%) single crystals grown by xenon-arc image floating zone method*, Journal of Materials Science **19** (1984) 3671–3679
- [68] Q. Fu, S. Mi, E. Wessel, F. Tietz, *Influence of sintering conditions on microstructure and electrical conductivity of yttrium-substituted  $SrTiO_3$* , Journal of the European Ceramic Society **28** (2008) 811–820
- [69] X. Sun, R. Guo, J. Li, *Preparation and properties of yttrium-doped  $SrTiO_3$  anode materials*, Ceramics International **34** (2008) 219–223
- [70] N. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of ceramic fuel cell*, Elsevier 1995
- [71] B. Bochentyn, J. Karczewski, S. Molin, T. Klimczuk, M. Gazda, P. Jasiński, D. Safarik, B. Kusz, *The comparison of  $SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3-\delta}$ -CeO and  $SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3-\delta}$ -YSZ composite for use in SOFC anodes*, Journal of Electroceramics, artykuł w trakcie recenzji
- [72] M. Gross, J. Vohs, R. Gorte, *An Examination of SOFC Anode Functional Layers Based on Ceria in YSZ*, Journal of The Electrochemical Society **154** (2007) B694–B699
- [73] G. Kim, S. Lee, J. Shin, G. Corre, J. Irvine, J. Vohs, and R. Gorte, *Investigation of the Structural and Catalytic Requirements for High-Performance SOFC Anodes Formed by Infiltration of LSCM*, Electrochemical and Solid-State Letters **12** (2009) B48–B52
- [74] S. Lee, G. Kim, J. Vohs, R. Gorte, *SOFC Anodes Based on Infiltration of  $La_{0.3}Sr_{0.7}TiO_3$* , Journal of The Electrochemical Society **155** (2008) B1179–B1183