

Politechnika Gdańska
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Katedra Fizyki Ciała Stałego



Rozprawa doktorska

**Właściwości strukturalne i transportowe
kompozytów tytanianu strontu
z tlenkami przewodzącymi jonowo**

mgr inż. Beata Bochentyn

Promotor: dr hab. inż. Bogusław Kusz, prof. nadzw. PG

Gdańsk 2012

Podziękowania

Pragnę podziękować dr. hab. inż. Bogusławowi Kuszowi, prof. nadzw. PG, promotorowi niniejszej rozprawy, za inspirację, zaufanie oraz bezcenną pomoc naukową zarówno na etapie prac laboratoryjnych, jak również w trakcie analizowania wyników badań.

Dziękuję dr. hab. inż. Marii Gaździe, prof. nadzw. PG oraz dr. hab. inż. Piotrowi Jasińskiemu, prof. nadzw. PG za pomoc w prowadzeniu pomiarów oraz ogromne wsparcie merytoryczne podczas dotychczasowej pracy badawczej.

Dziękuję moim koleżankom i kolegom z zespołu Katedry Fizyki Ciała Stałego PG, zwłaszcza dr. inż. Jakubowi Karczewskiemu, mgr. inż. Tadeuszowi Miruszewskiemu, mgr. inż. Pawłowi Gdańcowi, mgr inż. Aleksandrze Mielewczyk-Gryń i mgr inż. Katarzynie Gduli-Kasicy oraz dr. inż. Sebastianowi Molinowi z Katedry Inżynierii Biomedycznej PG za dzielenie trudów pracy naukowej.

Dziękuję moim rodzicom, za stworzenie mi od początku doskonałych warunków do rozwoju i kształcenia oraz nieustanne wsparcie we wszystkich dziedzinach życia.

Dziękuję mojemu mężowi Adamowi oraz synkowi Michałowi, za wiarę i motywację do pracy oraz nieustanne przypomnienie, co jest w życiu najważniejsze.

Spis treści

1. Streszczenie	5
1.1. English abstract	8
2. Wstęp	10
3. Część teoretyczna	15
3.1. Kompozyty. Materiały o mieszanym przewodnictwie jonowo- elektronowym.	16
3.2. Ogniwa paliwowe	19
3.2.1. Podstawy teoretyczne i praktyczne funkcjonowania ogniw paliwowych	19
3.2.2. Obecny stan wiedzy na temat tlenkowych ogniw paliwowych	25
3.2.3. Materiały kompozytowe dla tlenkowych ogniw paliwowych	29
3.3. Składniki kompozytu na bazie tytanianu strontu	34
3.3.1. Modyfikowany tytanian strontu SrTiO_3	34
3.3.2. Tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ)	42
3.3.3. Tlenek ceru (CeO_2)	46
3.4. Teoria perkolacji i jej zastosowania w problematyce elektrod dla tlenkowych ogniw paliwowych	52
3.4.1. Podstawowe pojęcia w teorii perkolacji	52
3.4.2. Zastosowanie teorii perkolacji w układach nieuporządkowanych	56
3.4.3. Analiza wybranych właściwości anody kompozytowej w SOFC przeprowadzona na bazie teorii perkolacji	59
4. Cel i założenia pracy doktorskiej	65
5. Część doświadczalna	69
5.1. Preparatyka materiałów	70
5.1.1. Materiał anodowy $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$	70
5.1.2. Materiały kompozytowe $x\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3-(100-x)\text{YSZ}$ oraz $x\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_3-(100-x)\text{CeO}_2$	71
5.2. Metody badawcze	73
5.2.1. Dyfraktometria rentgenowska (XRD)	73
5.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i mikroanaliza rentgenowska (EDX)	74
5.2.3. Mikroskopia sił atomowych (AFM)	74
5.2.4. Metoda Archimedesesa wyznaczania gęstości materiałów	75
5.2.5. Metoda czteropunktowa pomiaru rezystancji elektrycznej	76
5.2.6. Metoda van der Pauw pomiaru rezystancji elektrycznej	76
5.2.7. Metoda wyznaczania parametrów elektrycznych pracującego ogniwa	78

5.3. Wyniki badań i dyskusja właściwości kompozytów STNb2-YSZ oraz STNb2-CeO ₂	79
5.3.1. Analiza dyfrakcyjna badanych kompozytów	79
5.3.2. Analiza mikrostruktury materiałów kompozytowych	85
5.3.3. Analiza właściwości transportowych wytworzonych kompozytów	98
5.3.4. Analiza właściwości ogniw paliwowych z wykorzystaniem kompozytów	110
5.3.5. Zastosowanie teoretycznych modeli z teorii perkolacji w odniesieniu do badanych kompozytów	114
5.4. Metody modyfikacji właściwości tlenkowych ogniw paliwowych z wykorzystaniem kompozytów	122
5.4.1. Zastosowanie związków niestechiometrycznych	122
5.4.2. Nasączenie anody 70STNb2-30YSZ niklem	137
6. Podsumowanie i wnioski	144
7. Wykaz symboli i skrótów	151
8. Spis rysunków i tabel	155
9. Bibliografia	162

1. Streszczenie

Ceramiczne materiały kompozytowe o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym mogą być stosowane m.in. w bateriach, czujnikach chemicznych, ogniwach paliwowych oraz w układach do elektrosyntezy czy separacji gazów. Szczególnie interesująca jest możliwość wykorzystania ich jako materiału na anodę lub warstwę funkcjonalną między anodą a elektrolitem w tlenkowym ogniwie paliwowym. Komercyjnie stosowany materiał anodowy (Ni-YSZ) mimo dobrych parametrów elektrycznych charakteryzuje się niską stabilnością strukturalną i mechaniczną w warunkach pracy ogniwa. Skraca to czas funkcjonowania układu, zwiększa koszty systemów i tym samym ogranicza stosowanie tlenkowych ogniw paliwowych na szeroką skalę.

W ramach pracy doktorskiej wytworzono i zbadano właściwości kompozytów tytanianu strontu domieszkowanego niobem ($\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$) z wybranymi tlenkami przewodzącymi jonowo (tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru – YSZ, tlenek ceru - CeO_2). Analizę dla różnych składów kompozytów prowadzono w szerokim zakresie temperatur i ciśnień parcyjnych tlenu. Właściwości strukturalne kompozytów zbadano metodami XRD, SEM, AFM i EDX, zaś właściwości transportowe określono za pomocą stało- i zmiennoprądowych metod badania parametrów elektrycznych próbek objętościowych oraz warstw kompozytów osadzonych na podłożu elektrolitowym YSZ w ogniwie.

W pracy wykazano, że możliwe jest wytworzenie próbek objętościowych kompozytów charakteryzujących się przewodnością elektryczną o wartości równej co najmniej 1 Scm^{-1} oraz stabilnością mechaniczną w szerokim zakresie ciśnień parcyjnych tlenu i szerokim zakresie temperatur. Zastosowanie kompozytu $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ -YSZ jako anody prowadzi do poprawy parametrów pracy tlenkowego ogniwa paliwowego w stosunku do ogniwa z anodą jednofazową $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$. Jednakże niska przewodność elektryczna porowatej warstwy takiego kompozytu skłania do wykorzystania go raczej jako warstwy funkcjonalnej między anodą a elektrolitem YSZ niż samej anody. Obserwacje mikroskopowe potwierdziły, że zastosowanie kompozytu $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ -YSZ jako warstwy funkcjonalnej między anodą w postaci $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ oraz elektrolitem YSZ ogranicza problem delaminacji anody kompozytowej z powierzchni elektrolitu dzięki lepszemu dopasowaniu mechanicznemu między tymi komponentami ogniwa. Wykazano również, że odpowiednia modyfikacja struktury powierzchniowej anody kompozytowej $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ -YSZ poprzez nasączenie katalizatorami procesu elektrochemicznego utleniania wodoru (np. niklem) może prowadzić do dalszej poprawy parametrów pracy ogniwa paliwowego.

Z kolei badania kompozytu $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ukazały wiele problemów z wykorzystaniem tego materiału w tlenkowych ogniwach paliwowych. W zakresie niskich ciśnień parcjalnych tlenu w kompozycie zaobserwowano częściowy zanik tlenku ceru oraz tendencję do pękania i odwarstwiania się tego kompozytu z powierzchni elektrolitu YSZ. Badania ogniw paliwowych z anodą kompozytową $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3\text{-CeO}_2$ potwierdziły, że zastosowanie tego materiału nie poprawia parametrów pracy ogniwa w stosunku do ogniwa z anodą jednofazową.

Zastosowanie wybranych modeli z teorii perkolacji pozwoliło wyznaczyć wartości przewodności elektrycznej w różnych temperaturach i dla różnych składów wytworzonych kompozytów. Jednocześnie wykazano, że obliczona z teorii perkolacji wartość progu perkolacji dla przewodnictwa elektrycznego znacznie odbiega od wartości wyznaczonej doświadczalnie. Wynika to z faktu, że użyte modele nie uwzględniają kluczowych aspektów odpowiedzialnych za ograniczenie procesu transportu ładunku w kompozytach, takich jak porowatość, rola granic międzyziarnowych, czy dyfuzja pierwiastków między składnikami kompozytu.

Przeprowadzone badania uzupełniają istniejący stan wiedzy na temat materiałów kompozytowych o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym bazujących na tytanianie strontu domieszkowanym niobem. Tematyka ta była jak dotąd podejmowana w nielicznych pracach naukowych i dotyczyła przede wszystkim wpływu kompozytów na właściwości tlenkowych ogniw paliwowych jako całości. Brakowało natomiast wnikliwej analizy właściwości strukturalnych i transportowych samych kompozytów. Zagadnienie to jest szczególnie istotne w odniesieniu do kompozytów z tlenkiem ceru, które w wysokich temperaturach i jednocześnie w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu są bardzo niestabilne chemicznie i mechanicznie, co jak dotąd było zagadnieniem pomijanym w literaturze. Dodatkowo, oryginalnym podejściem jest zastosowanie teorii perkolacji do wyznaczenia przewodności elektrycznej anod kompozytowych innych niż komercyjnie stosowany Ni-YSZ.

Ze względu na interdyscyplinarny charakter przeprowadzonych badań uzyskane wyniki mogą zostać wykorzystane w odniesieniu do innych urządzeń technicznych, np. czujników elektrochemicznych, separatorów gazów, a nie tylko w dziedzinie tlenkowych ogniw paliwowych.

1.1. English abstract

Mixed ionic-electronic conducting composites can be applied in solid-state ionic devices such as batteries, fuel cells, chemical sensors and in the systems for such electrochemical processes as electrosynthesis and gas separation. In reference to Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) mixed ionic-electronic conducting composites are especially interesting as potential materials for anodes or functional layers that can be applied between the anode and the electrolyte. Although the most widely used SOFC anode is a metallic-ceramic composite (Ni-YSZ cermet), it also requires some improvements. It presents a very high electrical conductivity, but undergoes a structural deterioration under operating conditions. This results in a significant shortening of the cell lifetime and in a dramatic increase of the system costs, finally hindering a wide application of SOFCs.

Several composites of Nb-doped strontium titanate and yttria stabilized zirconia (YSZ) or ceria (CeO_2) were fabricated and investigated in the PhD thesis. The analysis was performed in a wide range of temperatures and oxygen partial pressures. The structural properties were investigated by XRD, SEM, AFM and EDX methods, whereas electrical properties were determined by 4-wire and van der Pauw methods. The cell performance and the current–voltage (i - V) curves of the operating fuel cells were measured by the AC current methods.

Main results of this thesis can be summarized as follows:

- It is possible to fabricate bulk samples of composites which present electrical conductivity higher than 1 Scm^{-1} and that are mechanically stable in a wide range of temperatures and oxygen partial pressures. The application of the $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ -YSZ composite as an anode leads to the improvement of fuel cell electrical parameters compared to the fuel cell with the $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ anode. This fuel cell performance can be even further increased if the composite anode is impregnated with some oxidation catalysts, e.g. nickel. The SEM observations confirmed that there is a satisfying adhesion between the YSZ electrolyte and the $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ -YSZ composite.
- The investigations of $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ - CeO_2 composite indicated there are many problems with application of this kind of material in the fuel cell. Firstly, at high temperatures in low oxygen partial pressures, there is a gradual cerium loss from the material, as a result of ceria decomposition and cerium evaporation. Secondly, in these conditions the $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ - CeO_2 composite is prone to cracking and to

delamination from the YSZ support. Finally, the application of the Sr(Ti,Nb)O₃-CeO₂ composite as an anode does not lead to the improvement of fuel cell electrical parameters compared to the fuel cell with the Sr(Ti,Nb)O₃ anode.

- The percolation theory models were used to calculate the electrical conductivity of composites in various temperatures and for various compositions. It was shown that there is a significant difference between the calculated and the experimentally determined value of percolation threshold. It results from the fact that the applied percolation theory models do not take into account the role of sample porosity, grain boundary effects and the diffusion phenomena between the composite components.

The obtained results are original and were published in high impact factor journals. They complement the state of the art in the field of composite anodes. Most literature reports were devoted to the investigations performed on the operating fuel cells with composite anode, but did not analyze the properties of the composite itself. This lack of knowledge was particularly visible in reference to ceria composites, which are chemically and mechanically instable in the fuel cell operating conditions. Due to the interdisciplinary character of this work, the obtained results might be used in other technological fields, not only in a scope of Solid Oxide Fuel Cells.

2. Wstep

Materialy ceramiczne pełnią bardzo istotną rolę w życiu człowieka od tysięcy lat. Pierwotnie wytwarzano głównie ceramikę użytkową służącą do gotowania i przechowywania produktów. Z czasem zastosowania ceramiki stawały się coraz bardziej wyspecjalizowane dzięki nabyciu przez człowieka umiejętności kontrolowania i charakteryzowania licznych właściwości materiałów ceramicznych.

Istnieje wiele kryteriów klasyfikacji ceramiek, jednak szczególnie interesujący, z punktu widzenia tematyki niniejszej pracy, jest ich podział ze względu na przewodność elektryczną. Parametr ten charakteryzuje fizyczne zjawisko przewodnictwa elektrycznego wywołane przez ruch odpowiednich nośników w strukturze: elektronów/dziur (przewodnictwo elektronowe/dziurowe), jonów (przewodnictwo jonowe) lub obu typów nośników na raz (mieszane przewodnictwo jonowo – elektronowe). I tak wartość przewodnictwa elektronowego, począwszy od najniższego do najwyższego, skutkuje podziałem materiałów ceramicznych na [1]: dielektryki ($\sigma < 10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$, np. BaTiO_3), półprzewodniki ($10^{-9} < \sigma < 10^2 \text{ Scm}^{-1}$, np. SiC), przewodniki ($10^1 < \sigma < 10^5 \text{ Scm}^{-1}$, np. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ w stanie normalnym) oraz nadprzewodniki ($\sigma \rightarrow \infty$, np. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ w stanie nadprzewodzącym). Z kolei różnorodny poziom przewodnictwa jonowego wymusza podział tych materiałów na słabe przewodniki jonowe (np. $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$), dobre przewodniki jonowe (np. ZrO_2) i przewodniki superjonowe (np. $\text{BiV}_2\text{O}_{11}$).

Istnieją zastosowania, w których w celu zapewnienia wysokiej wydajności pracy urządzenia, konieczne jest wykorzystanie materiałów charakteryzujących się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym (ang. *Mixed Ionic - Electronic Conductors*, MIECs). Materiały tego typu mogą z powodzeniem zostać zastosowane w urządzeniach takich jak baterie, czujniki chemiczne, ogniwa paliwowe oraz w układach do elektrosyntezy czy separacji gazów. Mieszane przewodnictwo jonowo-elektronowe występuje zarówno w ceramicznych materiałach jednoskładnikowych, jako następstwo ich budowy krystalicznej, jak i w materiałach kompozytowych, gdzie jednym ze składników kompozytu jest faza przewodząca elektronowo a drugim faza przewodząca jonowo. Tworzenie materiałów kompozytowych jest stosunkowo proste, a właściwości otrzymanego produktu mogą być łatwo regulowane poprzez odpowiednią preparatykę i dobór faz składowych kompozytu. Czynniki te powodują, że materiały te są w ostatnich latach bardzo intensywnie badane pod kątem różnych zastosowań, w tym w tlenkowych ogniwach paliwowych (ang. *Solid Oxide Fuel Cells*, SOFCs) - wydajnych i przyjaznych środowisku urządzeniach do konwersji energii. Ogromne zainteresowanie tlenkowymi ogniwami paliwowymi wynika ze stale rosnącego zapotrzebowania na energię elektryczną oraz ciepłą, a tym samym z

konieczności poszukiwania nowych metod pozyskiwania lub przetwarzania energii jako alternatywy dla tzw. energetyki konwencjonalnej. Wśród wielu rodzajów ogniw paliwowych, które przetwarzają energię chemiczną paliwa i utleniacza bezpośrednio na energię elektryczną, szczególnym zainteresowaniem cieszą się ogniwa IT-SOFC (ang. *Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, IT-SOFC), czyli ogniwa ze stałym elektrolitem pracujące w średnim zakresie temperatur (600-800°C). W Polsce ogniwa te znajdują się dopiero w fazie badań, ale w Europie Zachodniej i Stanach Zjednoczonych są coraz powszechniej wdrażane. Jedynymi ubocznymi produktami ich pracy w przypadku zasilania czystym wodorem są woda i ciepło. Z kolei ewentualny proces emisji zanieczyszczeń powstających w procesie wewnętrznego reformingu paliw innych niż wodór jest w pełni kontrolowany. W profesjonalnych układach generatorów prądu z użyciem ogniw SOFC energia gazów resztkowych pochodzących z pracującego ogniwa wykorzystywana jest w turbinie gazowej sprzężonej z elektrogeneratorem, co prowadzi do podniesienia całkowitej sprawności konwersji energii substratów na energię elektryczną w systemie do 60%. Ponadto, dzięki możliwości dodatkowego wykorzystania ciepła odpadowego (ang. *Combined Heat and Power*, CHP), wydajność całego układu może wzrosnąć nawet do 85%. W związku z tym ogniwa paliwowe są powszechnie uważane za przyjazne środowisku alternatywne źródło czystej energii.

Największy potencjał zastosowań SOFC dostrzega się w tzw. energetyce rozproszonej, gdzie mogą być one używane jako stacjonarne źródła mocy w szpitalach, szkołach, budynkach użyteczności publicznej oraz w indywidualnych gospodarstwach domowych. Istnieje również możliwość instalowania ich przy wysypiskach śmieci, oczyszczalniach ścieków czy gospodarstwach rolnych, gdzie paliwem dla ogniwa może być łatwo dostępny, jednak często bezpowrotnie marnowany biogaz. Ponadto, opracowanie i wdrożenie technologii efektywnego wydobycia cieszącego się ostatnio dużym zainteresowaniem gazu łupkowego może skutkować zasilaniem tlenkowych ogniw paliwowych również tym gazem.

Niegasnące zainteresowanie świata naukowego tematyką tlenkowych ogniw paliwowych przyczynia się do dynamicznego rozwoju technologii SOFC. Każdego dnia do czasopism naukowych o międzynarodowym zasięgu wysyłane są artykuły z zakresu preparatyki, badania, czy modelowania poszczególnych komponentów lub też całych ogniw paliwowych. Wysiłki naukowców koncentrują się głównie na optymalizowaniu materiałów i metod ich nanoszenia tak, by uzyskać jak największe gęstości mocy przy jednoczesnym zminimalizowaniu strat omowych i aktywacyjnych pracującego ogniwa. Dotychczasowe

doświadczenia wskazują, że bardzo istotny wpływ na ograniczenie czasu pracy oraz koszt funkcjonowania całego ogniwa ma anoda. Obecnie komercyjnie stosowany materiał anodowy (tzw. cermet nikłowy, Ni-YSZ) mimo niezaprzeczalnych zalet posiada wiele wad, które powodują ograniczenie czasu życia opartego na nim ogniwa oraz znacznie utrudniają wykorzystanie paliw innych niż czysty wodór. Znacząco ogranicza to możliwość wykorzystania ogniw tlenkowych w energetyce rozproszonej, gdzie podstawowym paliwem mógłby być gaz naturalny lub biogaz. Najbardziej obiecującą alternatywę dla Ni-YSZ stanowią związki o strukturze perowskitu (np. SrTiO_3), które odpowiednio domieszkowane (np. Y,Nb) wykazują wysokie przewodnictwo elektronowe w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu. Zespół badawczy, którego członkiem jest autorka niniejszej rozprawy wykazał, że tytanian strontu domieszkowany w 2% molowych niobem ($\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3,8}$ w dalszej części pracy oznaczany skrótem STNb2) jest materiałem charakteryzującym się najwyższą całkowitą przewodnością elektryczną spośród przebadanych przez zespół składów [2]. Trzeba jednak podkreślić, że związki na bazie tytanianu strontu bardzo słabo przewodzą jonowo i nie zawsze są dobrze dopasowane pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej do materiału elektrolitowego. Rozwiązanie tych materiałowych problemów może przynieść zastosowanie materiałów kompozytowych składających się z fazy przewodzącej elektronowo i fazy przewodzącej jonowo, które mają za zadanie eliminować wspomniane ograniczenia anody o strukturze perowskitu. Materiał tego typu może zostać zastosowany w ogniwie jako anoda lub/i jako warstwa funkcjonalna między anodą a elektrolitem.

Doniesienia literaturowe wskazują, że uzyskiwane parametry pracującego ogniwa IT-SOFC zależą od składu poszczególnych komponentów ogniwa [3-8] i są złożoną funkcją wielu czynników. Przykładowo, wśród czynników istotnie wpływających na jakość i wydajność materiału anodowego opisywanych w literaturze naukowcy podają m.in.: rozkład wielkości ziaren [9-11], tendencję do tworzenia tzw. granicy trzech faz [3,8], porowatość [2] czy grubość elektrody [9,12]. Wilson i współpracownicy [13] w pracy na temat symulacji mikrostruktury anody Ni-YSZ podkreślają, że labiryntowość (ang. *tortuosity*) układu, adhezja faz oraz istnienie połączeń między fazami są kluczowymi czynnikami wpływającymi na zjawisko perkolacji w elektrodzie, a w konsekwencji na jej wydajność. Z kolei Dusastre i Kilner [14] podkreślają wyższość wykorzystania materiałów o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym jako elektrod nad materiałami charakteryzującymi się przewodnictwem tylko elektronowym. Większość wymienionych wyżej parametrów determinujących wydajność i stabilność elektrody w ogniwie paliwowym może być

kontrolowana poprzez odpowiedni dobór warunków preparatyki tego komponentu, takich jak czystość i rozdrobnienie substratów, sposób mielenia, warunki syntezy, czy dystrybucja faz i środków porotwórczych. Ponadto, kluczowy jest również sposób nakładania gotowych komponentów ogniwa. W anglojęzycznej literaturze przedmiotu często pojawiają się takie metody jak osadzanie substratów w postaci pasty (ang. *pasting*), sitodruk (ang. *screen printing*), odlewanie folii ceramicznych (ang. *tape casting*), rozpylanie magnetronowe (ang. *magnetron sputtering*), piroliza aerozlowa (ang. *spray pyrolysis*), sprasowywanie folii ceramicznych (ang. *tape calendering*), natryskiwanie (ang. *spraying*) oraz osadzanie z fazy gazowej (ang. *vapour deposition*) [15-22]. Wszystkie one prowadzą do zazwyczaj losowej dystrybucji faz i porów w utworzonej warstwie. W związku z powyższym rozważanie danego materiału pod kątem możliwości zastosowania go jako jednego z komponentów ogniwa paliwowego wymaga przeprowadzenia wnikliwej analizy jego właściwości strukturalnych i elektrycznych. Konieczne jest przebadanie zarówno parametrów samego materiału, jak również ocena jego interakcji z innymi komponentami pracującego już ogniwa.

Celem niniejszej pracy doktorskiej jest wytworzenie i zbadanie właściwości ceramicznych kompozytów na bazie tytanianu strontu, charakteryzujących się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym. Szczególny nacisk w ramach prowadzonych badań położony został na potencjalne zastosowanie tych materiałów w tlenkowych ogniwach paliwowych jako anody lub jako warstwy funkcjonalnej między elektrolitem i anodą w tzw. ogniwach gradientowych. W bazach czasopism naukowych można znaleźć niewiele artykułów o podobnej tematyce. Nieliczne, które powstały, donoszą o ciekawych cechach tego typu kompozytów, co czyni podjęcie tematu niniejszej rozprawy zasadnym.

3. Część teoretyczna

3.1. Kompozyty. Materiały o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym.

Kompozyt to materiał składający się z dwóch lub więcej faz różniących się od siebie właściwościami, z wyraźnie zarysowaną granicą pomiędzy komponentami. Właściwości kompozytu jako całości mogą się istotnie różnić od właściwości każdego z komponentów osobno i mogą być łatwo regulowane poprzez odpowiednią preparatykę oraz proporcje faz go tworzących. W związku z tym materiały kompozytowe są przedmiotem dużego zainteresowania inżynierii materiałowej oraz fizyki, zarówno pod kątem technologii ich wytwarzania, jak również ze względu na zjawiska zachodzące w tych materiałach.

Istnieje wiele kryteriów klasyfikacji kompozytów [23]. Podziałem najlepiej odzwierciedlającym właściwości kompozytu, zarówno pod względem elektrycznym, jak i strukturalnym, jest podział ze względu na rodzaj osnowy. Mamy wówczas do czynienia z następującymi materiałami kompozytowymi:

1. Kompozyty o osnowie niemetalicznej:
 - a) polimerowej,
 - b) ceramicznej
 - c) półprzewodnikowej
2. Kompozyty o osnowie metalicznej

Przedmiotem niniejszej rozprawy są kompozyty o osnowie ceramicznej charakteryzujące się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym. Jednym z komponentów jest przewodzący elektronowo materiał na bazie domieszkowanego niobem tytanianu strontu, a drugim jest materiał tlenkowy wykazujący przewodnictwo jonowe, np. tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru w 8% molowych (ang. *yttria stabilized zirconia*, YSZ), tlenek ceru (CeO_2).

Materiały o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym przewodzą jony oraz elektrony i/lub dziury. Riess proponuje rozszerzenie tej definicji na materiały przewodzące również atomy [24]. W ten sposób określenie MIECs odnosi się do materiałów, w których mogą występować nie tylko wiązania jonowe, ale także metaliczne. Obejmuje ono struktury krystaliczne, szkła, jak również polimery.

Nazwa „materiały o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym” jest zwyczajowo stosowana, jeśli wartość składowej elektronowej (σ_e) i składowej jonowej (σ_j) przewodnictwa różnią się od siebie nie więcej niż o dwa rzędy wielkości [25]. Przyjęło się również, że akronim MIECs odnosi się przeważnie do materiałów, w których obie

składowe przewodnictwa σ_{el} i σ_i są większe od 10^{-5} [$S \cdot cm^{-1}$] [25]. Jednakże liczne doniesienia literaturowe wskazują, że określenie MIEC stosuje się również w odniesieniu do materiałów, których jedna ze składowych przewodnictwa jest dużo niższa od wskazanych wartości. W niektórych procesach nośniki mniejszościowe odgrywają bardzo istotną rolę i wówczas nawet niska składowa przewodnictwa nie może być pominięta. Istnieje wiele materiałów, w których pomimo bardzo niewielkiej wartości przewodnictwa nośników danego rodzaju, nośniki te odgrywają kluczową rolę w procesach elektrochemicznych zachodzących w materiale. Przykładowo, nawet bardzo niewielki wkład przewodnictwa elektronowego do materiału elektrolitowego dla tlenkowych ogniw paliwowych, który z założenia powinien być wyłącznie przewodnikiem jonowym, może istotnie rzutować na obniżenie wydajności pracującego ogniwa.

Warunkiem zaistnienia stałoprądowego przewodnictwa jonowego w ciałach stałych jest spełnienie trzech podstawowych założeń [25]:

- a) obecność nieobsadzonych miejsc, którymi jon może się przemieszczać
- b) brak czynników uniemożliwiających propagację jonu z miejsca na miejsce
- c) istnienie ciągłej ścieżki rozciągającej się pomiędzy dwoma krańcami struktury, która spełnia jednocześnie warunki a) i b)

Zazwyczaj transport jonów odbywa się poprzez pozycje międzywęzłowe lub wakanse, zwane ogólnie defektami jonowymi. Mogą one zostać utworzone poprzez:

- a) termiczne wzbudzenie jonów (np. utworzenie defektów Frenkla składających się z atomów międzywęzłowych i odpowiadających im wakanów)
- b) wprowadzenie niestechiometrii (jak np. niedobór tlenu δ w strukturze $CeO_{2-\delta}$, skutkujący powstaniem wakanów tlenowych)
- c) wprowadzenie do struktury domieszek powodujących utworzenie odpowiednich defektów (np. generowanie wakanów tlenowych poprzez domieszkowanie CeO_2 za pomocą Gd_2O_3).

Z kolei przewodnictwo elektronowe (elektrony/dziury) w materiałach typu MIEC odbywa się przez stany zdelokalizowane w paśmie przewodnictwa/walencyjnym lub przez stany zlokalizowane za pomocą termicznie aktywowanego mechanizmu hoppingowego. Następujące mechanizmy są odpowiedzialne za powstanie przewodnictwa elektronowego:

- a) termiczne wzbudzenie elektronów
- b) odstępstwo od stechiometrii (np. niestechiometria srebra w $\alpha-Ag_{2+\delta}S$ skutkująca zmianą charakteru przewodnictwa z półprzewodnika samoistnego dla małego

odstępstwa od stechiometrii, przez półprzewodnik typu n aż do metalu dla dużego odstępstwa od stechiometrii)

- c) wprowadzenie do struktury domieszek o innym stopniu utlenienia niż materiał domieszkowany (np. uwolnienie elektronów jako następstwo zachowania warunku elektroobojętności sieci domieszkowanego itrem tytanianu strontu $Y_xSr_{1-x}TiO_3$).

Mimo, że mechanizmy przewodnictwa jonowego i elektronowego wydają się być takie same, to ich skutek dla całkowitego przewodnictwa elektrycznego jest odmienny. Przykładowo, termiczne wzbudzenie elektronów powoduje powstanie pary elektron-dziura. Odstępstwo od stechiometrii skutkuje powstaniem lokalnych defektów, które mogą odgrywać rolę donorów/akceptorów (np. wakans tlenowy jest donorem, a tlen międzywęzłowy akceptorem). Z kolei wprowadzenie donorów (akceptorów), podobnie jak ma to miejsce w przypadku domieszkowania jonami o innym stopniu utlenienia niż materiał matrycy, powoduje powstanie dodatkowych poziomów energetycznych (donorowych lub akceptorowych). Poziomy te natomiast są źródłem dodatkowych elektronów lub dziur. Czasami jednak, aby w tak zmodyfikowanej strukturze uzyskać przewodnictwo elektronowe, konieczne może być również termiczne wzbudzenie. Dzieje się tak wówczas, gdy poziom donorowy leży znacznie poniżej dna pasma przewodnictwa lub poziom akceptorowy leży znacznie powyżej wierzchołka pasma walencyjnego. Przykładem związku, w którym przewodnictwo elektronowe jest generowane w drodze domieszkowania bez konieczności termicznego wzbudzenia jest CeO_2 domieszkowany uranem, gdzie poziom donorowy uranu leży powyżej dna pasma przewodnictwa CeO_2 .

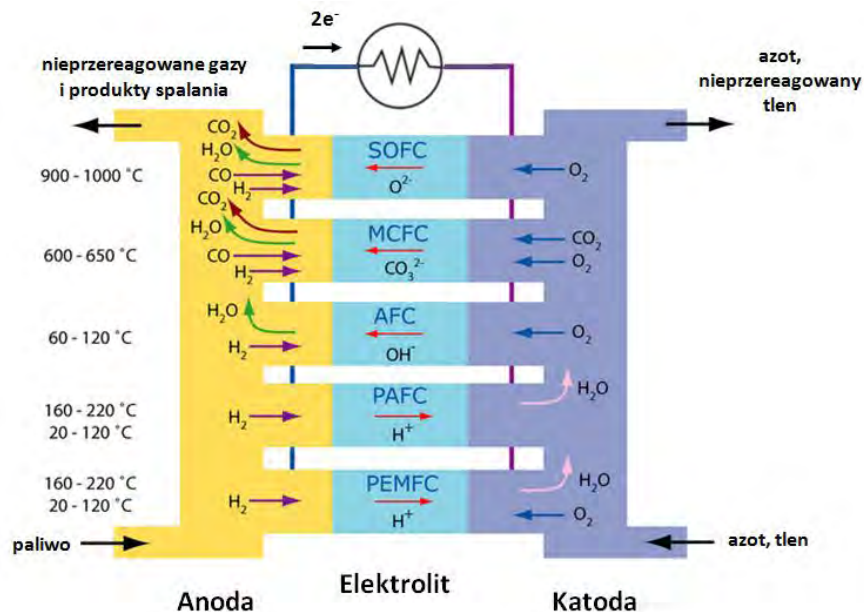
Rozszerzający się nieustannie wachlarz potencjalnych zastosowań mieszanych przewodników jonowo-elektronowych przyczynił się w ostatnich latach do gwałtownego wzrostu zainteresowania tymi materiałami. Jednocześnie towarzyszył mu nieustanny postęp w technologii przygotowywania materiałów oraz otrzymywanie coraz to nowych związków. Dzięki udoskonaleniu metod pomiarowych wzbogaciła się wiedza o chemii defektów dla materiałów o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym, jak również możliwe stało się dokonywanie bardziej dogłębnej analizy i interpretacji parametrów ogniw elektrochemicznych wykorzystujących tego typu materiały.

3.2. Ogniwa paliwowe

3.2.1. Podstawy teoretyczne i praktyczne funkcjonowania ogniw paliwowych

Ogniwo paliwowe jest urządzeniem elektrochemicznym przetwarzającym bezpośrednio energię chemiczną paliwa oraz utleniacza na energię elektryczną. Autorem koncepcji stanowiącej podstawę teoretyczną do skonstruowania ogniwa, jak również właściwego projektu ideowego jest niemiecki chemik Friedrich Schönbein. Konstrukcji ogniwa podjął się w 1839 r. brytyjski prawnik i naukowiec William Grove [26,27].

Rozróżnia się wiele rodzajów ogniw paliwowych, klasyfikowanych najczęściej ze względu na temperaturę pracy, rodzaj elektrolitu czy możliwości aplikacyjne. Ogólna budowa każdego dwukomorowego ogniwa, niezależnie od typu, jest taka sama. Składa się ono z dwóch porowatych elektrod: anody (elektrody ujemnej, do której doprowadzane jest paliwo) i katody (elektrody dodatniej, do której doprowadzany jest utleniacz) oraz z jonoselektywnej membrany elektrolitowej. Schematyczna budowa ogniwa prezentująca najpopularniejsze typy ogniw podzielone ze względu na zastosowany elektrolit przedstawiona została na Rys.1:



Rys.1: Rodzaje ogniw paliwowych z uwzględnieniem typowej temperatury pracy, rodzaju doprowadzanego paliwa oraz rodzaju jonów transportowanych przez elektrolit:

SOFC – Tlenkowe ogniwo paliwowe (ang. *Solid Oxide Fuel Cell*),

MCFC – Ogniwo paliwowe ze stopionych węglanów (ang. *Molten Carbonate Fuel Cell*),

AFC - Alkaliczne ogniwo paliwowe (ang. *Alkaline Fuel Cell*),

PAFC - Ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (ang. *Phosphoric Acid Fuel Cell*),

PEMFC - Ogniwo paliwowe z membraną polimerową (ang. *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*)

(na podstawie [28])

Przedmiotem niniejszej pracy doktorskiej są materiały do zastosowania w tlenkowych ogniwach paliwowych. W związku z tym wszystkie bardziej szczegółowe opisy dotyczące wymagań oraz zadań spełnianych przez poszczególne komponenty ogniwa będą odnosiły się do ogniw tlenkowych.

Ogniwa paliwowe funkcjonują dzięki naturalnej niestabilności tlenu i wodoru w swojej obecności. Dzięki temu gazy te wchodzą w reakcję i tworzą wodę, która charakteryzuje się niższą swobodną energią Gibbsa niż substraty (w temperaturze 800°C $\Delta\bar{g}_f = -188,6 \text{ kJmol}^{-1}$ [27]). Reakcja ta jest silnie egzotermiczna. Jeśli zatem do anody doprowadzimy paliwo, a do katody utleniacz, to dzięki różnicy potencjałów chemicznych po obu stronach elektrolitu w wysokotemperaturowym ogniwie paliwowym powstanie napięcie elektryczne zdefiniowane zgodnie z prawem Nernsta jako [27]:

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

gdzie: E^0 – napięcie odwracalne ogniwa w warunkach standardowych, R – uniwersalna stała gazowa, T – temperatura, F – stała Faradaya, p – ciśnienia parcjalne wodoru, tlenu i pary wodnej na odpowiednich elektrodach wyrażone w barach

Napięcie to nazywane jest często napięciem odwracalnym lub napięciem otwartego obwodu (OCV) i wynosi ponad 1 V dla ogniw zasilanych wodorem i tlenem pracujących w temperaturze ok. 800°C. W związku z tym, że istnieją liczne ograniczenia kinetyczne zachodzących procesów, rzeczywiste napięcie na zaciskach obciążonego ogniwa jest jednak niższe niż OCV [29]. Wśród zjawisk, które mają najistotniejszy wpływ na obniżanie napięcia rzeczywistego należy wymienić:

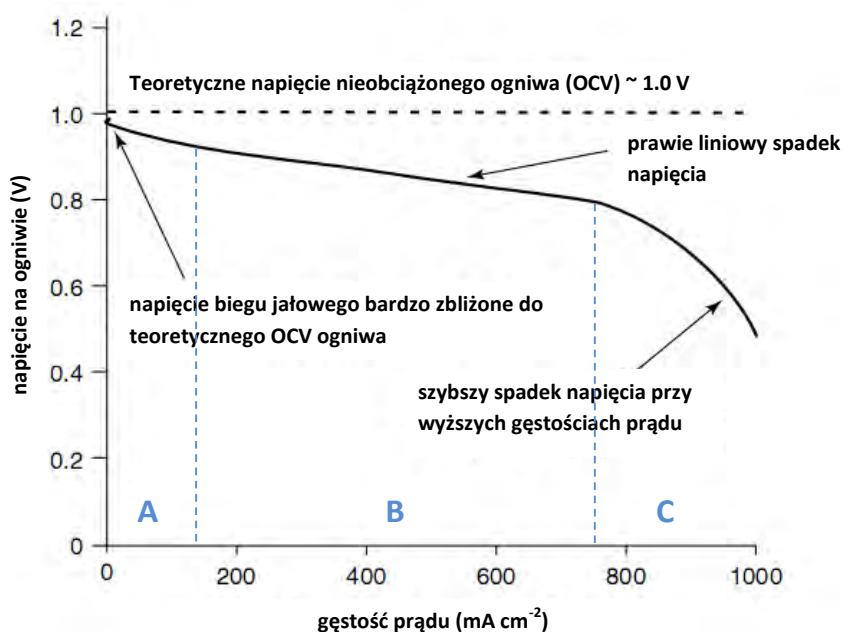
1. rozpuszczanie się paliwa gazowego w elektrolicie
2. adsorpcję i desorpcję cząstek elektroaktywnych na elektrodzie
3. dyfuzję cząstek elektroaktywnych do i od elektrody
4. przeniesienie ładunku w elektrolicie i obwodzie zewnętrznym między elektrodami ogniwa
5. przeniesienie ładunku w czasie procesu elektrodowego.

Procesy te stają się przyczyną strat, nazywanych polaryzacją, nadnapięciem, nadpotencjałem, nieodwracalnością, czy po prostu spadkiem napięcia [27,29], w zależności od tego, w ramach jakiej dziedziny naukowej są one opisywane.

W teorii ogniw paliwowych rozróżnia się cztery podstawowe rodzaje strat [27]:

1. *Polaryzacja aktywacyjna* – wynikająca z aktywacyjnego charakteru wszystkich procesów elektrodowych (zależy od właściwości katalitycznych materiału elektrody, temperatury, powierzchni elektrody i stężenia reagentów)
2. *Polaryzacja wynikająca z przenikania paliwa i istnienia prądów wewnętrznych* – powstająca na skutek niepożądanego dyfuzji paliwa od anody do katody przez obszar elektrolitu oraz związana z faktem przewodzenia elektronów przez elektrolit
3. *Polaryzacja omowa* – wynikająca z rezystancji elektrycznej poszczególnych komponentów ogniwa oraz z rezystancji połączeń wewnątrz ogniwa
4. *Polaryzacja koncentracyjna (stężeniowa)* – związana z zależnością pomiędzy strumieniem gazów doprowadzanych i odprowadzanych z obszarów przyelektrodowych a strumieniem ładunku płynącego przez ogniwo.

Charakterystyka napięciowo-prądowa obrazująca obszary dominacji poszczególnych rodzajów strat w ogniwie tlenkowym pracującym w temperaturze 800°C została przedstawiona na Rys.2:



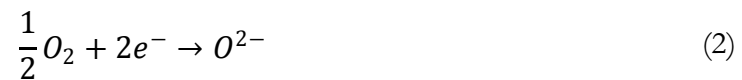
Rys.2: Charakterystyka napięciowo-prądowa typowego ogniwa pracującego w temperaturze 800°C pod ciśnieniem normalnym, uwzględniająca udział trzech dominujących rodzajów strat: A – polaryzacja aktywacyjna, B – polaryzacja omowa, C – polaryzacja stężeniowa (na podstawie [27])

W celu zminimalizowania strat mocy ogniwa oraz zapewnienia wysokiej wydajności konwersji energii elektrochemicznej paliwa i utleniacza na energię elektryczną materiały tworzące poszczególne komponenty ogniwa muszą spełniać szereg wymagań.

Zadaniem elektrolitu jest selekcja i transport tylko odpowiednich (dla danego typu ogniwa) jonów. W związku z tym powinien być on gęsty, gazoszczelny, stabilny w szerokim

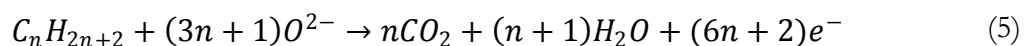
zakresie ciśnień parcjalnych tlenu ($p(O_2)$): od ok. 1 atm po stronie katody do ok. 10^{-22} atm po stronie anody [30]. Przewodnictwo jonowe elektrolitu w warunkach pracy ogniwa powinno wynosić co najmniej $0,01 \text{ Scm}^{-1}$, zaś transport elektronów powinien być przez elektrolit blokowany [31]. Ponadto, elektrolit powinien być możliwie jak najcieńszy oraz odporny na pękanie pod wpływem szoków termicznych.

Rolą katody w ogniwie paliwowym jest redukcja tlenu cząsteczkowego do jonów tlenowych (O^{2-}) dzięki elektronom doprowadzonym od strony anody przez zewnętrzny obwód [32]:



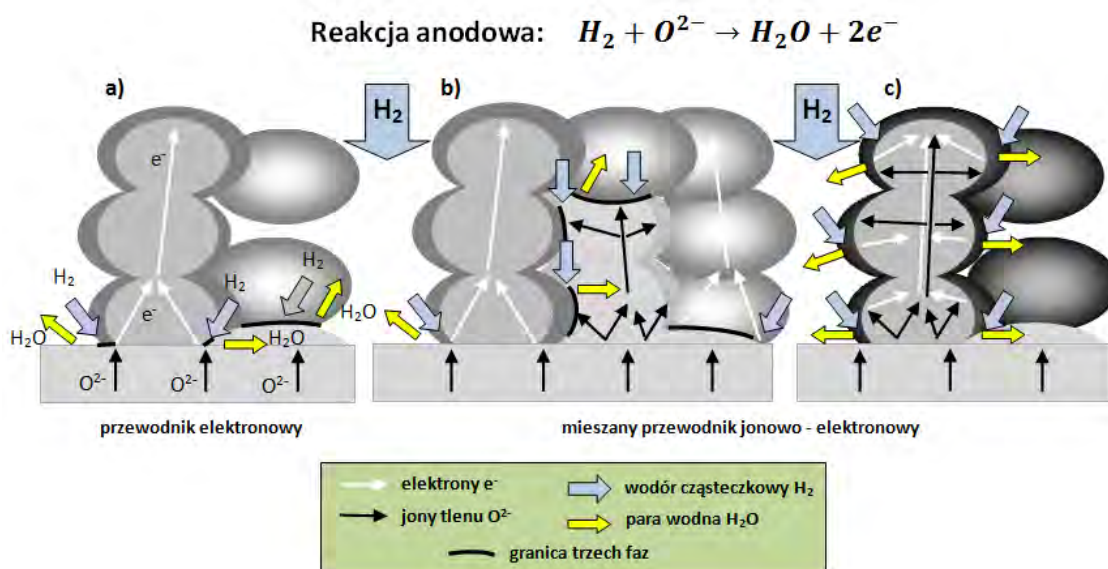
Tym samym katoda powinna być dobrym przewodnikiem elektronowo-jonowym oraz powinna umożliwiać dysocjację tlenu cząsteczkowego O_2 [32]. Z kolei dobre dopasowanie katody pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej (ang. *Thermal Expansion Coefficient*, TEC) do materiału elektrolitu ma zapobiec pękaniu elementów ogniwa w kolejnych cyklach grzania/chłodzenia [32]. Ponadto, ważnym w ostatnich latach wymogiem stawianym katodom jest również odporność na zatrucia lotnymi związkami chromu pochodzącymi np. ze stalowych interkonektorów [33].

Anoda w ogniwie paliwowym ma za zadanie prowadzić elektrochemiczne utlenianie paliwa oraz transportować ładunki elektryczne do zewnętrznego obwodu. W zależności od rodzaju doprowadzanego do niej paliwa reakcja z docierającymi od strony elektrolitu jonami tlenu może przebiegać na anodzie zgodnie z którymś z poniższych równań [32]:



Wśród najważniejszych wymagań stawianych materiałowi anodowemu wymienia się m.in. odpowiednią porowatość niezbędną do transportowania substratów i produktów reakcji utleniania paliwa (co najmniej 30% [34]), wysokie przewodnictwo elektronowe niezbędne do zminimalizowania strat omowych [35] (co najmniej: 1 Scm^{-1}), aktywność katalityczną umożliwiającą wydajne utlenianie paliwa, odporność na osadzanie węgla oraz zatrucie siarką w przypadku stosowania paliw innych niż czysty wodór oraz stabilność termodynamiczną w warunkach utleniania/redukcji. Wśród wymagań mechanicznych stawianych materiałom anodowym znajdują się, podobnie jak w przypadku katody, dopasowanie pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej (TEC) do materiału elektrolitu oraz odporność na zniekształcenia powierzchniowe i pękanie w kolejnych cyklach pracy. Bardzo pożądaną cechą warstwy anodowej w tlenkowym ogniwie

paliwowym jest również jak najdłuższa tzw. granica trzech faz (ang. *Three Phase Boundary*, TPB). Jest ona tworzona pomiędzy ziarnami fazy przewodzącej jonowo (elektrolitu), fazy przewodzącej elektronowo (anody) oraz atmosfery gazowej. Im jest dłuższa, tym bardziej efektywnie zachodzi elektrochemiczne utlenianie paliwa na anodzie. W związku z tym wskazane jest, aby anoda w ogniwie była nie tylko dobrym przewodnikiem elektronowym, ale również jonowym. Na Rys.3 przedstawiono obszary, w których zachodzą procesy utleniania paliwa dla trzech typów anod: w postaci materiału przewodzącego tylko elektronowo (Rys.3a), w postaci kompozytu złożonego z faz przewodzących jonowo i elektronowo (Rys.3b) oraz w postaci materiału o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym, tzw. MIEC (Rys.3c).

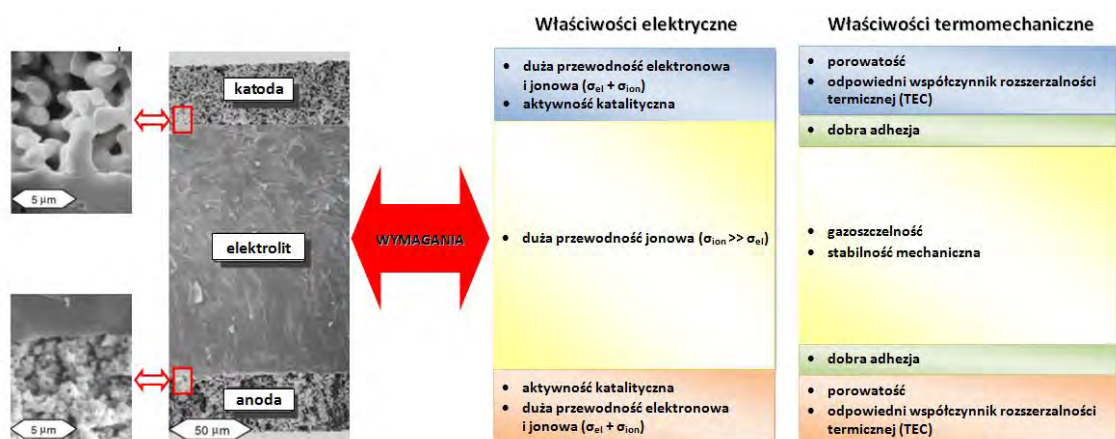


Rys.3: Schemat reakcji utleniania wodoru w przypadku: a) przewodnika elektronowego, b) kompozytu z przewodników jonowego i elektronowego, c) mieszanego przewodnika jonowo-elektronowego (zmodyfikowano na podstawie [37])

W przypadku anody przewodzącej tylko elektronowo (Rys.3a) całkowita długość granicy trzech faz (TPB) jest niewielka, gdyż utlenianie paliwa zachodzi jedynie w miejscu styku ziaren anody z podłożem elektrolitowym pod warunkiem, że porowatość anody umożliwi dyfuzję paliwa do tego obszaru. Granica trzech faz jest zdecydowanie dłuższa w materiałach kompozytowych składających się z przewodnika jonowego i elektronowego (Rys.3b). W związku z tym, że transport jonów i elektronów może być w tym przypadku prowadzony w całej objętości kompozytowej anody (dopóki istnieją ścieżki perkolacyjne), to dyskutowana granica trzech faz istnieje we wszystkich miejscach styku fazy przewodzącej jonowo, fazy przewodzącej elektronowo i cząsteczek paliwa. Jednakże obszar granicy trzech faz, który jest rzeczywiście aktywny elektrochemicznie, tzn. istnieją ścieżki

perkolacyjne dla transportu jonów i elektronów oraz porowatość umożliwiająca dyfuzję paliwa, jest zdecydowanie krótszy. W literaturze określa się go mianem tzw. grubości aktywnej (ang. *active thickness*) i szacuje się, że dla komercyjnie używanej anody w postaci kompozytu metalicznego niklu i YSZ wynosi ona ok. 10 μm w temperaturze 1000°C [36]. Najlepszym układem o bardzo rozbudowanej granicy trzech faz jest anoda w postaci materiału charakteryzującego się jednoczesnym przewodnictwem jonowym i elektronowym (Rys.3c). Tu elektrochemiczne utlenianie wodoru może zachodzić na całej powierzchni ziaren anody mających kontakt z cząsteczkami. Głównym czynnikiem ograniczającym ten proces jest przede wszystkim mikrostruktura anody, w tym porowatość determinująca efektywną dyfuzję paliwa oraz kontakt między cząsteczkami MIEC umożliwiający transport nośników ładunku.

Reasumując, każdy z komponentów ogniwa musi spełniać szereg wymagań, których spełnienie jest niezbędne do trwałej i wydajnej pracy całego systemu. Podsumowanie najważniejszych spośród tych wymagań przedstawia Rys.4.



Rys.4: Wymagania stawiane poszczególnym komponentom tlenkowego ogniwa paliwowego SOFC (na podstawie [37-39]).

Trzeba podkreślić, że każdy z wymogów jest ściśle związany ze specyficznymi warunkami pracy urządzenia. Tym samym przebadanie poszczególnych materiałów pod kątem podstawowych parametrów dla ogniwa SOFC stanowi dopiero wstępny etap pracy. Właściwa konstrukcja całego stosu ogniwowego niejednokrotnie weryfikuje wcześniejsze założenia i tym samym istotnie zawęży listę potencjalnych materiałów nadających się do zastosowań w tlenkowych ogniwach paliwowych.

3.2.2. Obecny stan wiedzy na temat tlenkowych ogniwi paliwowych

Jak dotąd komercyjne zastosowanie ogniwi SOFC było stosunkowo ograniczone przede wszystkim ze względów ekonomicznych, gdyż koszty inwestycyjne układów znacząco przeważały nad ewentualnym zyskiem finansowym związanym z pracą systemu tlenkowego ogniwa paliwowego. Przykładem komercjalizacji technologii SOFC jest system BlueGen o mocy 1,5kW [40], wykorzystujący gaz ziemny jako paliwo. Niestety również w tym przypadku koszt i ograniczona żywotność układu utrudniają jego powszechne zastosowanie. Kluczowym zagadnieniem w konstrukcji tlenkowych ogniwi paliwowych na skalę przemysłową jest odpowiedni dobór materiałów na poszczególne komponenty ogniwa: anodę, katodę i elektrolit. Dodatkowym, istotnym komponentem jest interkonektor, zwany także płytą bipolarną, który spełnia rolę łącznika elektrycznego pomiędzy sąsiadującymi ogniwami. Dotychczasowe doświadczenia wskazują jednak, że najistotniejszy wpływ na skrócenie czasu pracy oraz koszt funkcjonowania całego ogniwa ma anoda, dlatego konieczność znalezienia stabilnych i wydajnych materiałów na ten element ogniwa jest zagadnieniem ważnym i wciąż aktualnym.

Materiały anodowe

Najczęściej komercyjnie wykorzystywanym w konstrukcji ogniwa materiałem anodowym jest tzw. cermet nikłowy (Ni-YSZ), czyli kompozyt składający się z ziaren metalicznego niklu (Ni) oraz tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ). Materiał ten charakteryzuje się dobrym dopasowaniem pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej do elektrolitu YSZ [34,41], wysoką aktywnością katalityczną elektrochemicznego utleniania wodoru [32,34,41], przewodnictwem jonowym wyższym niż większość przebadanych dotąd materiałów anodowych [41] oraz bardzo wysokim przewodnictwem elektronowym. W temperaturze 1000°C przewodnictwo to wynosi kilkaset to kilku tysięcy Scm^{-1} [41] i jest uzależnione od zawartości objętościowej niklu w kompozycie. Nie mniej jednak cermet nikłowy nie pozwala na długoterminowe zasilanie ogniwa paliwem innym niż czysty wodór, gdyż materiał ten nie jest odporny na osadzanie węgla [32,35] oraz wykazuje znaczną wrażliwość na zatrucia siarką [32,35]. W temperaturze 750°C powstają siarczki niklu już przy stężeniach na poziomie 50 ppb H_2S , co przekłada się na drastyczne pogorszenie wydajności pracy ogniwa [42]. Ponadto, w temperaturze powyżej 500°C ziarna metalicznego niklu mają tendencję do aglomeracji. Zjawiska te nieodwracalnie modyfikują strukturę anody. Przerwaniami ulegają ścieżki przewodzące dla

nośników ładunków elektrycznych oraz skróceniu ulega granica trzech faz (TPB), a w konsekwencji dochodzi do zmniejszenia aktywności elektrochemicznej cermetu [35]. Problemem jest również niestabilność mechaniczna. Kompozyt Ni-YSZ w trakcie redukcji silnie się kurczy, co niejednokrotnie staje się przyczyną pęknięcia całego ogniwa [43]. Dodatkowo, podczas pracy anody, gdy zachodzi na niej proces utleniania, w sytuacji wykorzystania wodoru jako paliwa, produktem zachodzących reakcji jest para wodna. Jej powstawanie w porach anody przyczynia się do występowania niepożądanych zjawisk, np. lokalnego wzrostu ciśnienia parcjalego tlenu $p(\text{O}_2)$ i utleniania niklu do tlenku niklu.

W związku z powyższym wysiłki licznych badaczy na całym świecie koncentrują się na poszukiwaniu materiału, który mógłby stanowić atrakcyjną alternatywę dla cermetu niklowego w systemach tlenkowych ogniwo paliwowych. Wśród najczęściej badanych należy wymienić związki o strukturze perowskitu, fluorytu, czy pyrochloru [43]. Szczególnie interesujące są pierwsze z nich o ogólnym wzorze sumarycznym ABO_3 , gdzie A jest kationem o wartościowości: 2^+ (np. Ca, Sr, La, Ce), a B jest kationem o wartościowości 4^+ (np. Ti, Cr, Mn, Fe). Jeśli do struktury wprowadzone zostaną atomy domieszki o innym stopniu utlenienia niż kationy podsieci A i B, to w celu zapewnienia warunku elektroobojętności sieci w strukturze powstaną wakanse tlenowe [32]. W konsekwencji wzrośnie przewodność elektryczna całego materiału.

Jednym z najczęściej badanych materiałów pod kątem zastosowań jako anoda w tlenkowych ogniwach paliwowych jest modyfikowany tytanian strontu SrTiO_3 . Modyfikacja struktury SrTiO_3 polega na wprowadzaniu pierwiastków ziem rzadkich do podsieci A [44] lub metali przejściowych do podsieci B [44]. Głównym celem takiej zmiany jest zwiększenie przewodności elektronowej SrTiO_3 poprzez utworzenie odpowiednich defektów w strukturze. Wysokie przewodnictwo elektronowe domieszkowanego donorowo tytanianu strontu widoczne jest przede wszystkim w zakresie niskich ciśnień parcjalego tlenu [44-45], a więc w warunkach pracy anody SOFC. Ponadto, materiał ten charakteryzuje się zdecydowanie większą odpornością na zatrucie siarką i osadzanie węgla niż anoda Ni-YSZ [46]. Trzeba jednak podkreślić, że materiały na bazie tytanianu strontu mają w warunkach pracy ogniwa SOFC bardzo niskie przewodnictwo jonowe oraz bardzo niewielką aktywność katalityczną [47]. Ponadto, stosunkowo łatwo ulegają delaminacji od podłoża elektrolitowego YSZ w trakcie trwania kolejnych cykli reakcji redoks. Bardziej szczegółowy opis właściwości domieszkowanego tytanianu strontu zostanie przedstawiony w kolejnych rozdziałach pracy.

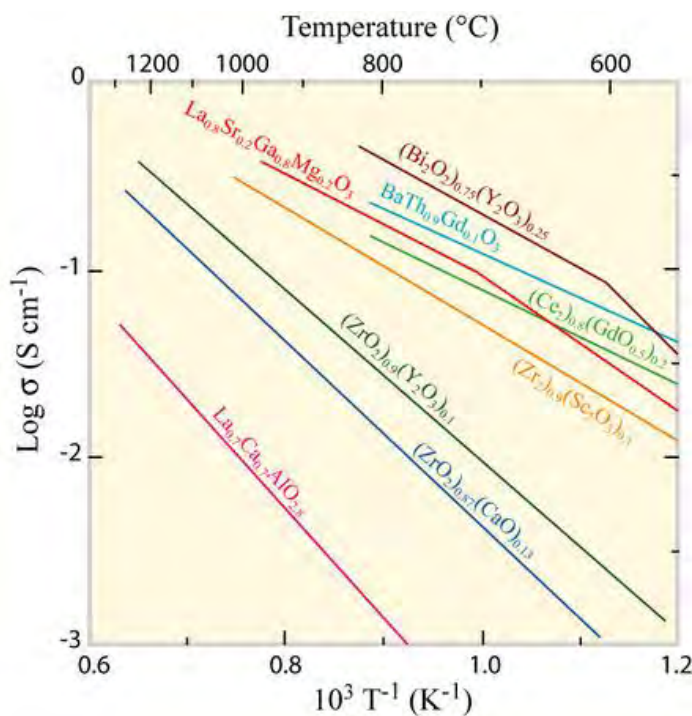
Materiały katodowe

Podobnie jak w przypadku anod, materiały o strukturze perowskitu znajdują również zastosowanie jako katoda dla tlenkowych ogniwo paliwowych. Tu najczęściej stosuje się manganian strontu domieszkowany lantanem: $(La,Sr)MnO_{3-\delta}$ (LSM), żelazian strontu domieszkowany lantanem i kobaltem: $(La,Sr)(Co,Fe)O_{3-\delta}$ (LSCF), czy żelazian lantanu domieszkowany niklem: $La(Ni,Fe)O_{3-\delta}$ (LNF). Materiały te z założenia powinny charakteryzować się wysokim przewodnictwem elektronowym i jonowym [48], wysoką aktywnością katalityczną redukcji tlenu [48], dobrą przepuszczalnością dla tlenu cząsteczkowego [48] oraz dopasowaniem pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej do elektrolitu [49]. W praktyce jednak nie wszystkie spośród wymienionych materiałów spełniają wskazane wymagania w stopniu pozwalającym na skutecznie zastosowanie ich w ogniwie. Przykładowo, LSM jest dobrym przewodnikiem elektronowym, ale nie przewodzi jonowo, więc w literaturze proponuje się tworzenie związków kompozytowych z materiału katody LSM i elektrolitu (najczęściej tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru, YSZ) [49]. Istotnym wymaganiem stawianym materiałom katodowym jest również odporność na zatrucia lotnymi związkami chromu pochodzącymi np. ze stalowych interkonektorów. W przeciwieństwie do LSM i LSCF wymaganie to spełnia LNF, więc wykazuje duży potencjał do zastosowań go jako katoda ogniwa SOFC na skalę przemysłową [33]. Z kolei katoda LSCF jest mieszanym przewodnikiem jonowo-elektronowym (MIEC), co jest jej niezaprzeczalnym plusem, jednak wykazuje niedopasowanie współczynnika rozszerzalności termicznej (TEC) do elektrolitu YSZ. Tu również sugerowane jest tworzenie kompozytów z materiałem elektrolitu [49]. Trzeba jednak podkreślić, że LSCF reaguje z YSZ tworząc związki $La_2Zr_2O_7$ i $SrZrO_3$, których przewodność wynosi odpowiednio 3.7×10^{-6} i $4.3 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ w 750°C . Dla porównania przewodność YSZ w tej temperaturze wynosi około 0.03 Scm^{-1} [50], co pokazuje, jak szkodliwy może być wpływ tych związków na parametry ogniwa. Aby zminimalizować ryzyko powstawania niepożądanych faz można zastosować warstwę funkcjonalną w postaci związku $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (CGO) pomiędzy katodą a YSZ [50].

Materiały elektrolitowe

Wśród materiałów stosowanych jako elektrolit w tlenkowych ogniwach paliwowych najczęściej znaleźć można ceramiczne związki o strukturze perowskitu lub fluorytu. Struktura fluorytu opisywana jest ogólnym wzorem AO_2 , gdzie A jest kationem czterowartościowym, np. Zr, Ce, U, Th. Na Rys.5 przedstawiono zależność przewodności

elektrycznej od odwrotności temperatury dla wybranych materiałów elektrolitowych dla SOFC. Najpowszechniej wykorzystywanymi materiałami elektrolitowymi w dziedzinie tlenkowych ogniów paliwowych są tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (ang. *yttria stabilized zirconia*, YSZ) o wzorze sumarycznym $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ oraz tlenek ceru domieszkowany gadolinem (ang. *gadolinia-doped ceria*, CGO) o wzorze sumarycznym $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$.



Rys.5: Przewodność elektryczna wybranych materiałów elektrolitowych w funkcji odwrotności temperatury [26,51]

Mimo, że zarówno YSZ, jak i CGO nie wykazują najwyższych wartości przewodności elektrycznej spośród dostępnych związków (jak wynika z Rys.5), to charakteryzują się one wieloma cechami czyniącymi je jak dotąd bezkonkurencyjnymi w dziedzinie elektrolitów dla SOFC. Przykładowo, YSZ jest materiałem bardzo stabilnym chemicznie w szerokim zakresie ciśnień parcyjnych tlenu. Ponadto, cechuje się dużą odpornością mechaniczną w warunkach pracy, więc doskonale sprawdza się w konfiguracji ogniwa bazującej na elemencie nośnym w postaci elektrolitu [26]. Z kolei CGO ma wyższą niż YSZ składową jonową przewodność, jednak w wysokich temperaturach przy niskich ciśnieniach parcyjnych tlenu zaczyna przewodzić elektronowo, powodując tym samym straty mocy ogniwa [37]. Problem ten jest mniejszy, gdy obniżeniu ulega temperatura pracy systemu, więc związek na bazie tlenku ceru jest chętnie proponowany jako elektrolit dla średnitemperaturowych ogniw IT-SOFC. Mimo, że jedne z najwyższych wartości

przewodności osiągają związki na bazie tlenku bizmutu, to nie znajdują powszechnego zastosowania ze względu na ich niestabilność w atmosferze redukującej w wysokich temperaturach. Z kolei domieszkowany galan lantanu (ang. *lanthanum galate*, LSGM) w warunkach pracy ogniwa reaguje z niklem zawartym w cermetowej anodzie Ni-YSZ [37,38] oraz rozkłada się na skutek wysokiej lotności Ga_2O_3 [37,38]. Najbardziej stabilny w warunkach utleniania-redukcji jest za to tlenku cyrkonu stabilizowany tlenkiem skandu (ang. *scandia-stabilized zirconia*, SSZ), ale nie nadaje się do zastosowań komercyjnych ze względu na rzadkie występowanie i, co za tym idzie, cenę skandu [37,38].

Bardziej szczegółowy opis właściwości tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru znajduje się w dalszej części pracy.

3.2.3. Materiały kompozytowe dla tlenkowych ogniw paliwowych SOFC

Materiały kompozytowe w dziedzinie tlenkowych ogniw paliwowych znajdują zastosowanie przede wszystkim jako elektrody. W literaturze pojawiają się również nieliczne doniesienia na temat kompozytowych elektrolitów, których tworzenie ma na celu poprawę właściwości mechanicznych w stosunku do elektrolitów jednofazowych, w tym lepsze dopasowanie pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej do powszechnie stosowanych materiałów anodowych i katodowych niż ma to miejsce w przypadku czystego tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ). Przykładowo, Shiratori i współpracownicy [52] dzięki zmieszaniu 60% molowych MgO (TEC: $13,9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) oraz 40% molowych 3YSZ (TEC: $10,5-11,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) uzyskali materiał kompozytowy o współczynniku TEC: $11,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, który jest zdecydowanie bliższy do TEC dla Ni-YSZ: $12,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Trzeba jednak pamiętać, że MgO jest izolatorem. Zbyt duży udział tego związku w kompozycie skutkuje spadkiem przewodności elektrycznej kompozytowego elektrolitu poniżej $10^{-2} [\text{Scm}^{-1}]$, a tym samym wyklucza jego zastosowanie w tlenkowych ogniwach paliwowych.

Najczęściej badanym i stosowanym kompozytem jest już wcześniej opisywany w kontekście anod cermet nikłowy (Ni-YSZ), który przygotowuje się z tlenku niklu (NiO) i tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ). W warunkach pracy ogniwa NiO ulega redukcji do metalicznego niklu, który przy udziale ok. 33% objętości kompozytu zapewnia ścieżkę przewodzenia dla elektronów. Z kolei obecność YSZ w kompozycie wprowadza składową jonową przewodnictwa oraz wydłuża granicę trzech faz (TPB). Ponadto, szkielet w postaci YSZ wpływa na poprawę dopasowania współczynnika

rozszerzalności termicznej (TEC) anody do elektrolitu YSZ oraz ogranicza proces niepożądaną aglomeracji ziaren niklu w temperaturach powyżej 500°C. Ponadto nikiel znacznie podnosi aktywność katalityczną anody, ze względu na dużą efektywność rozrywania wiązań wodorowych w molekułach H-H oraz wiązań węglowodorowych w molekułach C-H [36].

Szereg materiałów kompozytowych proponuje się również do zastosowań jako katody ogniw SOFC. Stwierdzono, że zastosowanie kompozytu zamiast przewodnika elektronowego może znacznie poprawić parametry pracy całego ogniwa. Przykładowo, jeśli do LSM, który przewodzi tylko elektrony, wprowadzimy ok. 50% wagowych przewodnika jonowego w postaci YSZ, otrzymamy materiał o mieszanym przewodnictwie oraz rozległej powierzchni dla elektrochemicznej redukcji tlenu. Jak donoszą Kenjo i współpracownicy [53] może to wpłynąć na obniżenie rezystancji polaryzacyjnej nawet o 25% w stosunku do wartości otrzymanych dla czystego LSM.

Innym kierunkiem badań kompozytów do zastosowań w ogniwach SOFC jest tworzenie tzw. ogniw gradientowych z gradacją faz tworzących dany komponent, najczęściej katodę. Jak donoszą Deseure i współpracownicy [5], takie rozwiązanie pozwala wykorzystać zalety każdego z użytych materiałów, minimalizując jednocześnie ryzyko związane z ich ewentualnym niedopasowaniem mechanicznym. Przykładowo, w konfiguracji zaproponowanej przez Harta i współpracowników [54] na podłożu z elektrolitu YSZ nanoszono kolejno warstwy: kompozyt LSM-YSZ (lub LSM-CGO), LSM, kompozyt LSM-LSCO oraz LSCO (Rys.6).

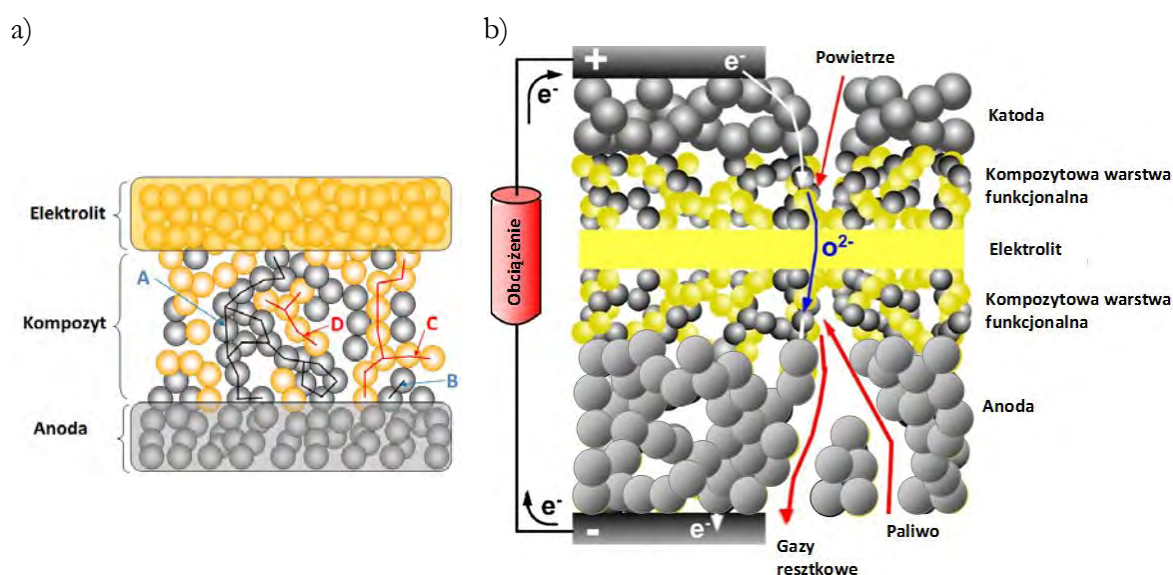


Rys.6: Schemat pólgniwa przedstawiający układ gradientowej katody na podłożu YSZ [54]

Taka konfiguracja miała za zadanie uzyskać dobry stopień dopasowania pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej poszczególnych komponentów, zwiększyć przewodnictwo jonowe gradientowej katody oraz zwiększyć aktywność katalityczną katody jako całości. Jak donoszą autorzy [54], mniejszą rezystancję polaryzacyjną uzyskali dla katody zawierającej kompozyt LSM-CGO zamiast LSM-YSZ, zwłaszcza w temperaturach niższych (750-800°C), co jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi. Co więcej zaobserwowano [5,54], że wydajność katody wzrasta w miarę zwiększania stopnia jej

gradacji (np. więcej warstw kompozytowych z tych samych materiałów, ale o różnych proporcjach). Trzeba jednak zauważyć, że pomimo obiecujących rezultatów badań doświadczalnych, proces produkcyjny ogniwa zawierającego katodę (lub anodę) gradientową jest czasochłonny i skomplikowany, co znacząco zwiększa koszty układu ogniwa.

Konieczne jest zatem poszukiwanie kompromisu łączącego zalety rozwiązania gradientowego, ale jednocześnie minimalizującego koszty jego wytwarzania. Ponadto, należy podkreślić, że istnieje znaczna dysproporcja w liczbie doniesień literaturowych na temat stosowania materiałów kompozytowych po stronie katody w stosunku do prac na temat kompozytów innych niż Ni-YSZ, które mogłyby znaleźć zastosowanie jako anoda. Stąd też wynika jeden z celów niniejszej rozprawy, polegający na stworzeniu oraz przebadaniu materiału kompozytowego na bazie perowskitu SrTiO_3 , który mógłby zostać użyty jako warstwa funkcjonalna między anodą na bazie SrTiO_3 a elektrolitem (Rys.7) lub też jako sama anoda i w ten sposób stanowić alternatywę dla komercyjnie stosowanych cermetów niklowych.



Rys.7: Schemat ideowy układu warstw w ogniwie SOFC:

- (a) Kompozyt jako warstwa funkcjonalna między elektrolitem (jasne kółka) a anodą (ciemne kółka). Linie łamane wyznaczają potencjalne ścieżki dla ruchu elektronów (A,B) oraz jonów tlenu (C,D) w kompozycie. Linie A i C oznaczają istniejącą ścieżkę perkolacyjną między elektrolitem i anodą (możliwy transport nośników ładunku przez kompozyt), zaś B i D brak ścieżki perkolacyjnej dla ruchu nośników ładunku między elektrolitem i anodą;
- (b) Kompozyty jako warstwy funkcjonalne między elektrodami i elektrolitem (zmodyfikowano na podstawie [55]).

Jak wspomniano w rozdziale 3.2.2, domieszkowany donorowo tytanian strontu posiada wiele zalet, jednak istniejące również ograniczenia utrudniają wdrożenie tego materiału jako anody dla ogniw produkowanych w skali przemysłowej. Przykładowo,

domieszkowanie itrem (Y,Sr)TiO₃ w zakresie do 10% molowych znacznie podnosi całkowitą przewodność elektryczną materiału oraz polepsza dopasowanie pod względem TEC do elektrolitu YSZ [56,57]. Jednakże tylko domieszkowanie w zakresie 7-8% molowych pozwala otrzymać materiał jednofazowy [58]. Domieszkowanie tytanianu strontu lantanem (La,Sr)TiO₃ oraz niobem Sr(Ti,Nb)O₃ również podnosi całkowitą przewodność elektryczną [59-62], jednak w przypadku lantanu zmniejsza stabilność chemiczną materiału [59]. Ponadto, wszystkie związki na bazie tytanianu mają bardzo niską przewodność jonową [47]. Co więcej, większość z nich jest mało odporna na mechaniczne naprężenia powstające na granicy anoda/elektrolit w kolejnych cyklach pracy ogniwa ze względu na rozszerzanie się komórki elementarnej SrTiO₃ w zakresie niskich ciśnień parcyjnych tlenu [63]. Rozwiązaniem tych problemów powinno być utworzenie kompozytu zawierającego jeden ze wspomnianych związków na bazie tytanianu strontu jako fazę przewodzącą elektronowo oraz drugi składnik przewodzący jonowo. Rolę przewodnika jonowego może np. pełnić tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru w 8% molowych (YSZ) lub tlenek ceru (CeO₂). Tlenek ceru może dodatkowo poprawić aktywność katalityczną reakcji elektrochemicznych na anodzie w związku z dużą ruchliwością tlenu w strukturze CeO₂ oraz zdolnością do łatwego magazynowania i uwalniania tlenu w zależności od ciśnienia parcyjnego tlenu na elektrodzie. Utworzony materiał kompozytowy powinien zatem charakteryzować się następującymi cechami:

- brak reakcji chemicznych między fazami w kompozycie
- brak reakcji z materiałem anody i elektrolitu, jeśli kompozyt byłby zastosowany jako warstwa funkcjonalna między tymi komponentami
- dobre dopasowanie pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej (TEC) do elektrolitu lub do anody i elektrolitu, jeśli kompozyt miałby być zastosowany jako warstwa funkcjonalna między tymi komponentami
- wysokie przewodnictwo jonowe i elektronowe
- stabilność w warunkach utleniania/redukcji
- rozległa granica trzech faz dla elektrochemicznego utleniania wodoru

Nieliczne doniesienia literaturowe z tej tematyki wskazują na bardzo ciekawe właściwości tego typu materiałów. Przykładowo, w pracach [63-66] wykazano, że pomiędzy przewodnikiem elektronowym na bazie SrTiO₃ oraz jonowym YSZ nie zachodzą żadne reakcje nawet po wygrzewaniu kompozytu w temperaturze 1500°C w powietrzu. Współczynnik rozszerzalności termicznej kompozytu jest bardziej dopasowany do TEC dla YSZ niż w przypadku samej anody SrTiO₃ [63-64], a ponadto w przypadku kompozytów

zawierających $(Y,Sr)TiO_3$ zachodzi tylko bardzo niewielki skurcz materiału w kolejnych cyklach procesu redoks [67]. Z kolei w przypadku kompozytów, w których CeO_2 występuje jako składnik przewodzący jonowo, oprócz bardzo dobrego przylegania kompozytu do powierzchni elektrolitu zaobserwowano, że obecność ceru zapobiega aglomeracji ziaren tytanianu strontu [47], zapewniając tym samym lepszą dystrybucję obu faz w całej objętości kompozytu. Sun i współpracownicy donoszą również, że cer poprawia stabilność $(Y,Sr)TiO_3$ w różnych atmosferach gazowych [68]. Jednakże problemem w tego typu materiałach jest znaczna różnica współczynnika TEC w stosunku do elektrolitu YSZ w warunkach procesu wysokotemperaturowej redukcji w wodorze [69] oraz dyfuzja ceru do wnętrza elektrolitu YSZ [70].

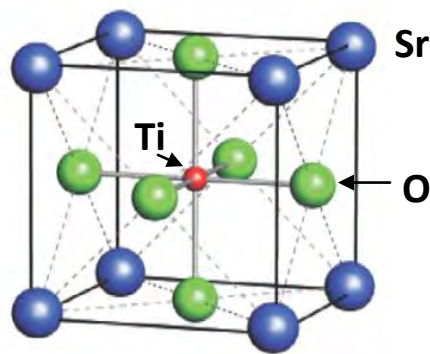
W niniejszej pracy jako fazę przewodzącą elektronowo zastosowano tytanian strontu domieszkowany w 2% molowych niobem. Z kolei, jako składnik przewodzący jonowo wykorzystano CeO_2 lub YSZ. Istotnym celem prowadzonych badań było określenie optymalnego składu kompozytu oraz warunków preparatyki umożliwiających powstanie ścieżki perkolacyjnej dla nośników ładunku, co w odniesieniu do ogniw paliwowych nie było do tej pory nigdzie opisane. Dodatkowym efektem przeprowadzonych prac miało być również zbadanie interakcji między składnikami kompozytu w warunkach pracy ogniwa, co było zagadnieniem dotychczas pomijanym w doniesieniach literaturowych, a co bardzo istotnie wpływa na stabilność i wydajność wykorzystującego ten materiał ogniwa.

3.3. Składniki kompozytu na bazie tytanianu strontu

W niniejszym rozdziale zostaną szczegółowo opisane właściwości materiałów będących komponentami wytwarzanych w pracy kompozytów: modyfikowanego tytanianu strontu (SrTiO_3), tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ) oraz tlenku ceru (CeO_2).

3.3.1. Modyfikowany tytanian strontu SrTiO_3

Tytanian strontu SrTiO_3 krystalizuje w strukturze perowskitu (Rys.8) o parametrze sieciowym $a=3.905\text{\AA}$. Kation strontu Sr^{2+} ma średnicę 1.18\AA [71], podczas gdy kation tytanu Ti^{4+} ma rozmiar 0.605\AA [71]. Tytan w strukturze perowskitu jest okteadrycznie skoordynowany z sześcioma anionami tlenu O^{2-} . Gęstość teoretyczna tego związku wynosi $5,12\text{ gcm}^{-3}$.



Rys.8: Komórka elementarna tytanianu strontu

W stechiometrycznej formie ($\text{Sr}/\text{Ti}=1$ oraz $\text{O}/\text{Sr}=3$) tytanian strontu jest izolatorem o szerokości przerwy energetycznej równej $3,2\text{ eV}$. Bardzo istotny wpływ na właściwości strukturalne i elektryczne SrTiO_3 mają defekty, zarówno w podsieciach kationowych jak i tlenowej. Zdefektowanie struktury tego typu związków jest zagadnieniem bardzo złożonym i najczęściej w literaturze opisuje się je stosując tzw. notację Krögera-Vinka. W notacji tej każdemu z defektów punktowych przypisany jest odpowiedni symbol, np. \mathbf{V} oznacza wakans w strukturze, zaś symbol pierwiastka oznacza odpowiedni jon (np. \mathbf{Ti}). Indeks dolny przypisany do symbolu wskazuje, którą pozycję zajmuje defekt, zaś indeks górny opisuje ładunek elektryczny defektu w odniesieniu do sieci idealnej: \bullet – defekt dodatni, $'$ – defekt ujemny oraz \mathbf{x} – defekt neutralny. I tak na przykład w sieci SrTiO_3 może pojawić się wakans strontowy: V_{Sr}'' , wakans tlenowy: $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ oraz wakans tytanowy: $V_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$. Nośnikami ładunku są również odpowiednio oznaczane w notacji Krögera-Vinka elektrony

w paśmie przewodnictwa (e') oraz dziury w paśmie walencyjnym (h^\bullet). Umieszczenie symbolu defektu w nawiasie kwadratowym \square symbolizuje z kolei koncentrację tego defektu. Zestawienie najważniejszych oznaczeń występujących w w/w notacji przedstawia Tabela 1.

Tabela 1: System znakowania defektów punktowych w sieci krystalicznej związków typu $M^{2+}X^{2-}$ zgodnie z notacją Krögera-Vinka [72]

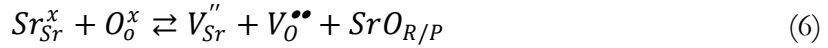
Rodzaj defektu	Notacja
Kation międzywęzłowy	$M_i^{\bullet\bullet}$
Anion międzywęzłowy	$X_i^{\prime\prime}$
Wakans kationowy	$V_M^{\prime\prime}$
Wakans anionowy	$V_X^{\bullet\bullet}$
Międzywęzłowy atom metalu	M_i^x
Międzywęzłowy atom utleniacza	X_i^x
Wakans po atomie metalu	V_M^x
Wakans po atomie utleniacza	V_X^x
Kation M^{2+} w normalnym położeniu węzłowym	M_M^x
Anion X^{2-} w normalnym położeniu węzłowym	X_X^x
Elektron w paśmie przewodnictwa	e
Dziura w paśmie walencyjnym	h^\bullet

Powstanie każdego z defektów punktowych w sieci $SrTiO_3$ wymaga innego nakładu energii. Jak wskazują dane literaturowe przedstawione w Tabeli 2, energia tworzenia wakansu tytanowego ($V_{Ti}^{\prime\prime\prime\prime}$) jest czterokrotnie większa niż energia tworzenia wakansu strontowego ($V_{Sr}^{\prime\prime}$). W związku z tym powstanie $V_{Ti}^{\prime\prime\prime\prime}$ jest zdecydowanie mniej prawdopodobne niż powstanie $V_{Sr}^{\prime\prime}$, a co za tym idzie, obecność tych pierwszych defektów jest zazwyczaj pomijana w równaniach chemii defektów dla struktur na bazie $SrTiO_3$.

Tabela 2: Energie tworzenia defektów punktowych w sieci $SrTiO_3$: U_v – energia potrzebna do przeniesienia jonu z normalnego położenia w sieci do ∞ , U_i – energia potrzebna do przeniesienia jonu z ∞ do pozycji międzywęzłowej (na podstawie [73]).

Ion	U_v [eV]	U_i [eV]
Sr^{2+}	21	-9
Ti^{4+}	85	-68
O^{2-}	18	-10

W związku z powyższym najbardziej prawdopodobnym procesem jest tworzenie samoistnych defektów Schottky'ego dla tytanianu strontu, a więc jednoczesne powstawanie zjonizowanych wakansów strontowych i tlenowych opisywane przez równanie (6) [74]:



gdzie $SrO_{R/P}$ symbolizuje tzw. fazę Ruddlesdena-Poppera. Jest to faza międzypłaszczyznowa, która w zależności od warunków, stanowi źródło strontu lub wakansów strontowych.

Do struktury krystalicznej tytanianu strontu można również wprowadzić dodatkowe zdefektowanie, np. drogą domieszkowania donorowego lub akceptorowego. W przypadku $SrTiO_3$ najczęściej spotykanymi domieszkami donorowymi są: La, Y i Al w podsieci strontu oraz Nb i Ta w podsieci tytanu [75]. Z kolei wśród domieszek akceptorowych można wymienić m.in. Fe oraz Na [76]. Po wprowadzeniu domieszki, w celu zachowania warunku elektroobojętności sieci, w strukturze generowane są odpowiednie defekty. Ogólny warunek elektroobojętności sieci, uwzględniający obecność naładowanych defektów, przedstawia reakcja (7) [74]:

$$n + 2[V_{Sr}''] + [A'] = p + 2[V_o''] + [D\bullet] \quad (7)$$

gdzie symbole $[A']$ i $[D\bullet]$ oznaczają odpowiednio koncentrację domieszek akceptorowych i donorowych, zaś n i p koncentrację elektronów i dziur.

Bezpośredni wpływ na zdefektowanie struktury ma również atmosfera, w której znajduje się materiał. Jest to szczególnie istotne w zakresie wysokich temperatur. Wykazano, że naturalne odchylenie od stechiometrii tlenu w materiałach typu $SrTiO_{3-\delta}$ mieści się w przedziale $0 \leq \delta \leq 0,15$ [43]. W zależności od ciśnienia parcyjnego tlenu $p(O_2)$, w sieci może następować wbudowywanie lub uwalnianie tlenu. Jeśli próbka w wysokich ciśnieniach parcyjnych tlenu znajduje się w stanie równowagi, a następnie zostanie wystawiona na działanie atmosfery redukcyjnej o niskim ciśnieniu parcyjnym tlenu (np. 10^{-20} - 10^{-10} atm.), może dojść do uwolnienia tlenu i w konsekwencji do powstania wakansu tlenowego oraz dwóch elektronów w paśmie przewodnictwa zgodnie z reakcją (od lewej do prawej):



Reakcja ta jest odwracalna i przy ponownym przejściu do atmosfery utleniającej (wysokie $p(O_2)$), tlen atmosferyczny będzie wbudowywany do sieci, pobierając tym samym dwa elektrony (równanie (8) od prawej do lewej).

Ciśnienie parcyjne tlenu ma również bardzo istotny wpływ na to, które defekty będą dominować w strukturze modyfikowanego tytanianu strontu, gdyż koncentracja poszczególnych defektów w strukturze silnie zależy od atmosfery, w której znajduje się materiał. Moos i Härdtl wykazali [74], że dla donorowo domieszkowanego $SrTiO_3$ w

zakresie niskich ciśnień parcyjnych tlenu ($p(\text{O}_2) < 10^{-11}$ Pa) dominującym defektem struktury są wakanse tlenowe, więc równanie elektroobojętności sieci (7) sprowadza się do postaci [74]:

$$n \approx 2[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}] \quad (9)$$

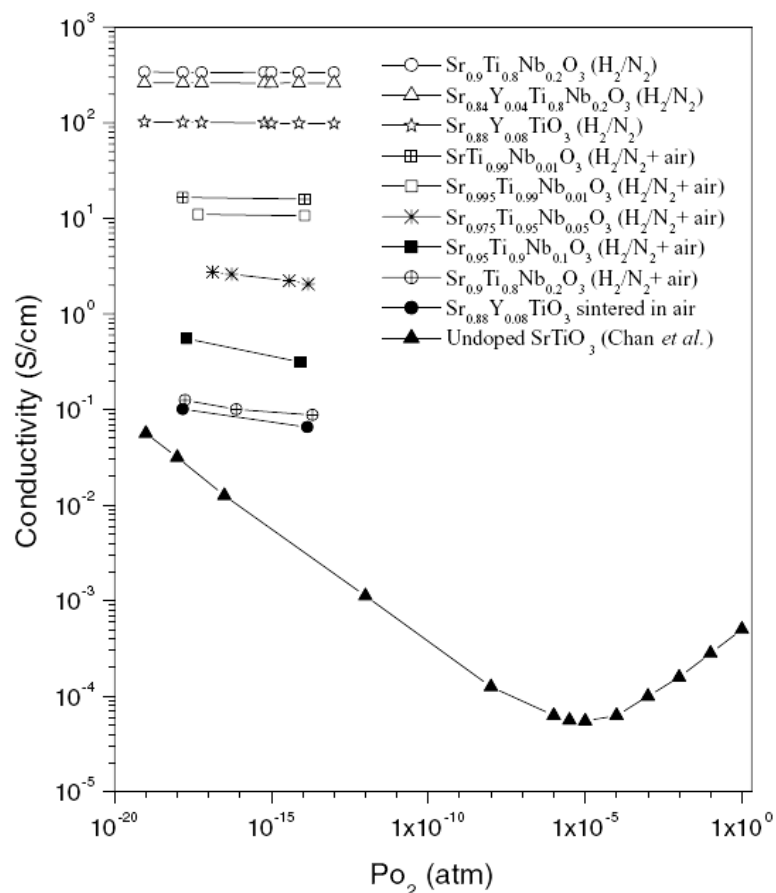
W zakresie średnich ciśnień parcyjnych tlenu ($10^{-4} > p(\text{O}_2) > 10^{-11}$ Pa) ilość wakansów tlenowych jest pomijalnie mała w stosunku do ilości wprowadzonych domieszek, a zatem warunek elektroobojętności sieci (7) przyjmuje postać [74]:

$$n \approx [D^{\bullet}] \quad (10)$$

Z kolei w obszarze wysokich ciśnień parcyjnych tlenu ($p(\text{O}_2) > 10^{-4}$ Pa) wolne elektrony powstające na skutek domieszkowania donorowego są równoważone przez wakanse strontowe i tym samym równanie (7) upraszcza się do postaci [74]:

$$2[V_{\text{Sr}}^{\prime\prime}] \approx [D^{\bullet}] \quad (11)$$

W związku z powyższym przewodność elektryczna, która jest bezpośrednio związana z obecnością defektów punktowych w strukturze domieszkowanego donorowo tytanianu strontu, będzie silnie zależała od ciśnienia parcyjnego tlenu. Ponadto, czynnikiem, który dodatkowo wpływa na poziom mierzonego przewodnictwa elektrycznego jest niestechiometria w podsieciach kationowych tytanianu strontu. Doniesienia literaturowe wskazują, że jednoczesne zachowanie kontrolowanej niestechiometrii w podsieci strontu, wprowadzenie odpowiednich domieszek i zredukowanie próbki w wysokich temperaturach w atmosferze o niskim ciśnieniu parcyjnym tlenu można prowadzić do znacznego wzrostu przewodności elektrycznej tego typu materiału. Na Rys.9 przedstawiono wpływ obecności domieszek donorowych na poziom przewodnictwa elektrycznego niestechiometrycznego SrTiO_3 w zależności od ciśnienia parcyjnego tlenu.



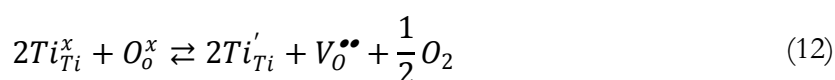
Rys.9: Przewodność elektryczna SrTiO_3 domieszkowanego Nb i Y w temperaturze 800°C przy różnych ciśnieniach parcyjnych tlenu $p(\text{O}_2)$. Opis " H_2/N_2 " oznacza próbki spiekane w atmosferze 7% $\text{H}_2/93\%$ Ar, zaś opis " $\text{H}_2/\text{N}_2+\text{air}$ " oznacza próbki spiekane w atmosferze 7% $\text{H}_2/93\%$ Ar i utleniane w temp. 1250°C w powietrzu [77].

Wprowadzenie odpowiedniej ilości domieszki do struktury tytanianu strontu skutkuje nie tylko zwiększeniem przewodności tak utworzonego związku, ale również może poprawić jego właściwości mechaniczne, strukturalne i odporność chemiczną na degradację pod wpływem atmosfery gazowej. Przykładowo, współczynnik rozszerzalności temperaturowej TEC czystego tytanianu strontu ($9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) [78] jest dużo niższy od TEC elektrolitu YSZ ($10,3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) [67], ale na skutek wprowadzenia domieszki może zostać zwiększony, np. do ok. $9,5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ dla $(\text{Y,Sr})\text{TiO}_3$ [57] lub do ok. $11 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ dla $(\text{Sr,Ce})\text{TiO}_3$ [79]. Ponadto, na skutek domieszkowania itrem tytanian strontu staje się stabilny mechanicznie w bardzo szerokim zakresie temperatur ($20\text{-}1400^\circ\text{C}$) oraz ciśnien parcyjnych tlenu ($1\text{-}10^{-20}$ atm) [32]. Domieszkowanie lantanem z kolei obniża stabilność chemiczną związku w kolejnych cyklach redoks [59], ale prowadzi do zwiększenia odporności materiału na zatrucia siarką [32]. Domieszkowanie niobem $\text{Sr}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$ natomiast podnosi przewodność elektryczną materiału, zwiększa jego stabilność w trakcie procesu utleniania-redukcji oraz poprawia dopasowanie pod względem TEC do materiału elektrolitu YSZ [2,60].

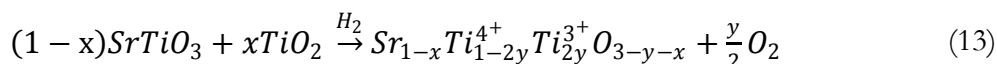
Różne modele chemii defektów związków na bazie SrTiO₃

W literaturze można znaleźć wiele uzupełnień i modyfikacji zaprezentowanej właśnie ogólnej chemii defektów dla tytanianu strontu, na bazie których badacze podejmują się tłumaczenia właściwości tego typu związków. Istotny jest jednak fakt, że doniesienia te niejednokrotnie nie są ze sobą komplementarne, a ponadto bazują na wątpliwych założeniach. Celem dalszej części niniejszego rozdziału jest zaprezentowanie równań chemii defektów dla związków na bazie tytanianu strontu zaproponowanych przez różne grupy badawcze oraz próba ich weryfikacji. Ponadto, zestawienie to ma stanowić bazę do późniejszej dyskusji wyników badań własnych otrzymanych dla niestechiometrycznego tytanianu strontu.

W celu wyjaśnienia mechanizmów odpowiedzialnych za przewodnictwo elektryczne tytanianu strontu Blennow i współpracownicy [61] wykazują, że przewodność tytanianu strontu jest bezpośrednio związana ze zmianami stopnia utlenienia tytanu z Ti⁴⁺ na Ti³⁺ i odwrotnie, w zależności od ciśnienia parcjalego tlenu. Wówczas zmodyfikowane równanie (8) przyjmie postać:



Chociaż jony Ti³⁺ powstają głównie w warunkach redukujących, to Blennow i współpracownicy [61] donoszą również, że niestechiometria w podsieci A: Sr_{1-x}TiO₃ może dodatkowo wpływać na zwiększenie koncentracji tych jonów zgodnie z równaniem (13):

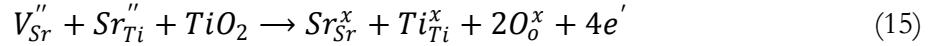


Z kolei Horokiri i współpracownicy [80] swoje rozważania na temat mechanizmów przewodnictwa elektrycznego w odniesieniu do chemii defektów tytanianu strontu opierają na koncepcji [81], w której zakładają, że stront oprócz położenia w podsieci A może zajmować również położenia w podsieci B (ang. *site-mixing*). Twierdzą oni, że wakanse w podsieci kationowej B skoordynowanej z sześcioma anionami tlenu O²⁻ są mniej stabilne niż w przypadku podsieci kationowej A skoordynowanej z dwunastoma anionami tlenu O²⁻. Na tej podstawie równowaga defektowa przedstawia się następująco [80]:



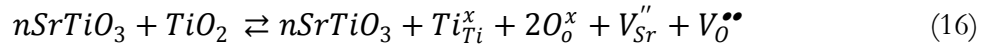
Jednakże, gdy w strukturze występuje zbyt duży niedomiar strontu w stosunku do tytanu (Sr/Ti < 1), obserwowane jest powstawanie dodatkowej fazy TiO₂. Wówczas stront zajmujący położenie tytanu w podsieci B: Sr_{Ti}'' może zostać przez tytan wypchnięty, gdyż tytan w normalnym położeniu węzłowym Ti_{Ti}^x jest termodynamicznie bardziej stabilny niż

Sr_{Ti}'' . W rezultacie dochodzi do uwolnienia dodatkowych elektronów zgodnie z równaniem (15):

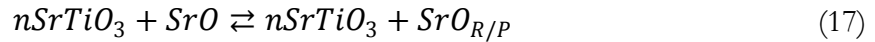


Ponadto, jak sugerują Horokiri i współpracownicy [80], zmniejszenie koncentracji defektów akceptorowych V_{Sr}'' i Sr_{Ti}'' wpłynie na zwiększenie przewodności granic międzyziarnowych tytanianu strontu i tym samym zwiększy całkowitą przewodność materiału.

Zdecydowanie odmienną od Horokiriego chemię defektów dla niestechiometrycznego tytanianu strontu proponują Bäurer i współpracownicy [82]. Sugerują oni, że TiO_2 powstający w związkach z niedomiarem strontu $Sr_{1-x}TiO_3$ jest częściowo zagospodarowywany do utworzenia wakansów V_{Sr}'' i V_o'' zgodnie z równaniem (16):

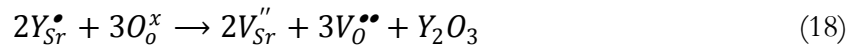


podczas gdy nadmiar strontu $Sr_{1+x}TiO_3$ jest odkładany w postaci fazy Ruddlesdena–Poppera bez tworzenia wakansów:

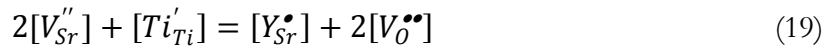


Na tej podstawie Bäurer i współpracownicy [82] opierają swoje wyjaśnienia różnic w procesie gęstnienia tytanianu strontu w zależności od stechiometrii.

Wpływ niestechiometrii na właściwości strukturalne i elektryczne donorowo domieszkowanego tytanianu strontu był również intensywnie badany przez zespół z Chin [83,84]. W publikacji Zhao i współpracowników [83] na temat niestechiometrycznego $SrTiO_3$ domieszkowanego itrem: $(Y,Sr)_{1-x}TiO_3$ znajdziemy odwołanie do równania (6) oraz nowe równanie (18):

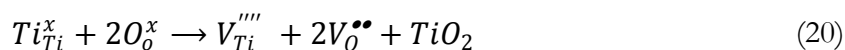


W oparciu o warunek elektroobojętności sieci Zhao i współpracownicy [83] proponują zatem następującą równowagę koncentracji defektów:

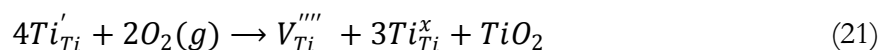


Na podstawie zaproponowanych równań badacze wnioskują, że wzrost koncentracji wakansów strontowych V_{Sr}'' prowadzi do obniżenia koncentracji itru zajmującego miejsce strontu w sieci (Y_{Sr}^\bullet). Powstający w ten sposób ładunek nierównowagowy jest kompensowany przez wzrost koncentracji wakansów tlenowych V_o'' i w konsekwencji prowadzi do obniżenia koncentracji tytanu na trzecim stopniu utlenienia $[Ti'_{Ti}]$. Tym sposobem próbka z niedomiarem atomów w podsieci A, zgodnie z sugestią Zhao i współpracowników [83], powinna mieć niższe przewodnictwo elektronowe, ale wyższe przewodnictwo jonowe. Z drugiej strony, ten sam zespół w pracy Gao i

współpracowników [84] proponuje chemię defektów dla tytanianu strontu domieszkowanego itrem posiadającego niedomiar molowy po stronie tytanu: $(Y,Sr)Ti_{1-x}O_3$. Przez analogię do poprzednich rozważań autorzy sugerują, że niedomiar tytanu spowoduje powstanie wakansów tlenowych $V_O^{\bullet\bullet}$, a więc dla zachowania warunku elektroodbojności sieci, obniżenie koncentracji tytanu na trzecim stopniu utlenienia $[Ti'_{Ti}]$. Następujące równanie chemii defektów jest proponowane dla zobrazowania tej sytuacji [84]:



W praktyce z równania (20) można wnioskować, że niedomiar jonów w podsieci B tytanianu strontu $SrTi_{1-x}O_3$ powinien być całkowicie skompensowany przez powstanie wakansów tlenowych, zaś koncentracja $[Ti'_{Ti}]$ nie powinna się w ogóle zmienić. To z kolei powinno prowadzić do wzrostu przewodności jonowej bez zmiany przewodności elektronowej. Przepuszczenia te nie zgadzają się jednak z wynikami badań doświadczalnych przeprowadzonych przez zespół Gao [84]. W związku z tym autorzy pracy [84] sugerują również, że nadmiarowy ładunek ujemny powstały na skutek istnienia niedomiaru tytanu w strukturze będzie częściowo kompensowany przez obniżenie koncentracji tytanu na trzecim stopniu utlenienia $[Ti'_{Ti}]$, jak wskazuje równanie 21:



Zachowanie warunku elektroodbojności sieci wymusza zatem następującą równowagę koncentracji defektów [84]:

$$4[V'''_{Ti}] = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + [Dec.(Ti'_{Ti})] \quad (22)$$

gdzie $[Dec.(Ti'_{Ti})]$ oznacza spadek ilości jonów tytanu na trzecim stopniu utlenienia $[Ti'_{Ti}]$ na skutek wyjściowego niedomiaru jonów Ti w sieci.

Tym sposobem Gao i współpracownicy tłumaczą spadek przewodności elektronowej, a w konsekwencji przewodności całkowitej związku $(Y,Sr)Ti_{1-x}O_3$ wraz ze stopniem zdefektowania podsieci tytanu.

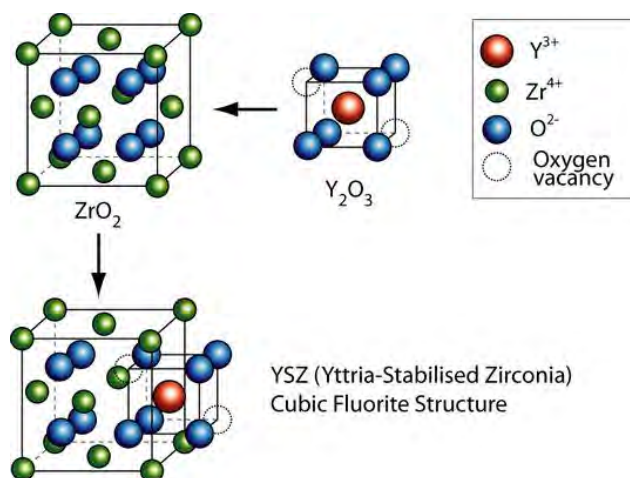
Przedstawione powyżej równania chemii defektów zaproponowane przez różne grupy badawcze dla tego samego typu związków nie są ze sobą komplementarne. Szczególnie istotne wątpliwości budzą rozważania zespołu z Chin [83,84]. Naukowcy w pracy Zhao [83] badają związek z niestechiometrią podsieci strontu $A_{1-x}BO$, zaś w pracy Gao [84] z niestechiometrią w podsieci tytanu $AB_{1-x}O$. Dla związków tych autorzy proponują zupełnie odmienną chemię defektów. Wydaje się, że różnica pomiędzy tymi materiałami polega tylko na zapisie wzoru sumarycznego. Przykładowo, proste unormowanie jednej ze stron do jedności daje zamiast związku z niedomiarem w podsieci B ($AB_{1-x}O$), związek z nadmiarem w podsieci A ($A_{1/(1-x)}BO$). W konsekwencji można

wnioskować, że zapis sumaryczny nie powinien mieć żadnego wpływu na chemię defektów tego materiału. Na potwierdzenie niniejszej hipotezy można porównać wyniki otrzymane przez zespół Gao dla związku $(Y,Sr)Ti_{1-x}O_3$ [84] z wynikami otrzymanymi przez zespół Ma [85] dla związku $(Y,Sr_{1+x})TiO_3$. Zarówno rezultaty badań właściwości strukturalnych, jak i elektrycznych są do siebie bardzo zbliżone, co mogłoby potwierdzać, że są to te same związki, ale inaczej zapisane. Tłumaczenie genezy otrzymanych wyników jest jednak w obu pracach zupełnie odmienne.

Ponadto, jak już zostało wspomniane w tym rozdziale, energie tworzenia poszczególnych defektów punktowych w sieci (Tabela 3) czynią prawdopodobieństwo utworzenia wakansów tytanowych ($V_{Ti}^{''''}$) zdecydowanie mniejszym niż prawdopodobieństwo utworzenia wakansów strontowych ($V_{Sr}^{''}$) [73,74,86,87]. W związku z tym wakanse tytanowe raczej nie powinny być brane pod uwagę w równaniach chemii defektów dla tego typu związków.

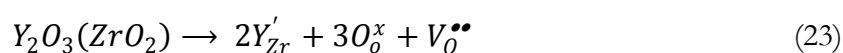
3.3.2. Tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ)

Tlenek cyrkonu ZrO_2 posiada trzy odmiany polimorficzne. Poniżej temperatury $1100^{\circ}C$ związek ma strukturę jednoskośną, powyżej tej temperatury przechodzi do struktury tetragonalnej, zaś w temperaturze $2370^{\circ}C$ przyjmuje regularną strukturę fluorytu. W tej ostatniej osiem atomów tlenu tworzy strukturę regularną prostą znajdującą się wewnątrz struktury regularnej powierzchniowo centrowanej, złożonej z atomów cyrkonu (Rys.10). Struktura ta jest jednak metastabilna i wymaga wprowadzenia kationu domieszki o większym promieniu jonowym (Rys.10).



Rys.10: Schemat struktury krystalicznej ZrO_2 i domieszkowanego do niej Y_2O_3 w celu utworzenia YSZ [88]

Najczęściej wprowadza się domieszki kationowe o mniejszej walencyjności (np. Ca^{2+} lub Y^{3+}), więc dla zachowania warunku elektroobojętności sieci w strukturze tworzone są wakanse tlenowe. W ten sposób tworzony jest jeden z najczęściej wykorzystywanych materiałów elektrolitowych w ogniwach paliwowych - tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (YSZ) o ogólnym wzorze sumarycznym $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$. Doniesienia literaturowe [89] dowodzą, że w zakresie do 35% molowych tlenku itru tworzy on roztwór stały z tlenkiem cyrkonu $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, a rozmiar komórki elementarnej tak powstałego związku rośnie liniowo wraz ze wzrostem koncentracji Y_2O_3 . Ponadto, na skutek domieszkowania tlenkiem itru wzrasta przewodność jonowa materiału, ponieważ w strukturze tworzone są wakanse tlenowe zgodnie z reakcją w notacji Krögera-Vinka [89]:



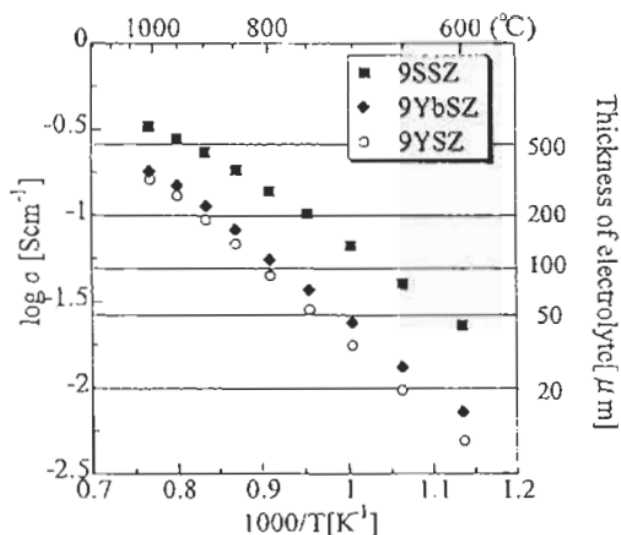
Koncentracja powstałych defektów tlenowych zależy liniowo od koncentracji itru zajmującego pozycję cyrkonu w sieci krystalicznej [26]:

$$2[\text{Y}'_{\text{Zr}}] = [\text{V}_o^{\bullet\bullet}] \quad (24)$$

W ogólności wzrost stopnia domieszkowania przekłada się na wzrost poziomu przewodnictwa, przy czym najbardziej optymalne własności daje wprowadzanie 8-11% molowych Y_2O_3 do sieci ZrO_2 [90]. Przy wyższym domieszkowaniu dochodzi do interakcji pomiędzy sferami koordynacyjnymi atomów domieszek i wakansami tlenowymi, co w konsekwencji obniża przewodność.

Tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru w 8% molowych jest najczęściej wykorzystywanym materiałem na elektrolit dla SOFC. Jego gęstość teoretyczna wynosi $5,959 \text{ gcm}^{-3}$, zaś współczynnik rozszerzalności termicznej (TEC) jest równy $10,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [67]. Materiał ten jest bardzo stabilny mechanicznie i chemicznie w warunkach pracy ogniwa [91], co czyni go doskonałym kandydatem do zastosowania w konstrukcji ogniw opartej na podłożu elektrolitowym. Innym badanym w literaturze składem jest tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru w 3% molowych. Materiał ten cechuje się jeszcze większą wytrzymałością mechaniczną niż tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru w 8% molowych, ale ma niższą przewodność jonową, więc jako elektrolit praktycznie nie jest wykorzystywany.

Trzeba również zauważyć, że całkowita przewodność elektryczna związków o strukturze fluorytu silnie zależy od temperatury. Wykres przewodności elektrycznej ZrO_2 domieszkowanego itrem, skandem i iterbem w funkcji odwrotności temperatury został przedstawiony na Rys.11:



Rys.11: Wykres całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla ZrO_2 stabilizowanego w 9% molowych: skandem (9SSZ), iterbem (9YbSZ) i itrem (9YSZ). Wykres przedstawia również zależność grubości elektrolitu o rezystancji $0,2 \Omega\text{cm}^2$ od odwrotności temperatury [26].

Wynika z niego, że materiały 9YbSZ i 9YSZ mają bardzo zbliżone wartości całkowitej przewodności w danej temperaturze, ale są zdecydowanie gorszymi przewodnikami niż materiał 9SSZ. Mimo to, wysoka cena skandu oraz mikrostrukturalne zmiany w czasie pracy, prowadzące do spadku przewodności elektrolitu powodują, że nie znajduje on zastosowania na skalę przemysłową. Z Rys.11 można odczytać również szacunkową grubość elektrolitu, przy której rezystancja będzie wynosić $0,2 \Omega\text{cm}^2$. Autorzy pracy [26] założyli, że przy takiej wartości rezystancji elektrolitu ogniwo będzie charakteryzować się sprawnością konwersji energii równą ok. 50%. Z porównania tego wyniku, że w temperaturze 800°C elektrolit 9YSZ powinien mieć maksymalnie $110 \mu\text{m}$ grubości, aby spełnić założenia teoretyczne, podczas gdy elektrolit 9SSZ może mieć nawet $300 \mu\text{m}$ grubości, aby ogniwo mogło pracować z porównywalną sprawnością konwersji energii. Zestawienie to ma jednak charakter bardziej jakościowy aniżeli ilościowy, ponieważ rezystancja elektrolitu silnie zależy również od jego mikrostruktury. Wykazano, że nanostrukturalne warstwy YSZ charakteryzują się przewodnością jonową nawet o dwa rzędy wielkości wyższą w porównaniu do monokryształów czy struktur o wielkości ziaren na poziomie mikrometra [92]. Wynika to z faktu, że w przypadku nanostruktur istnieje zdecydowanie więcej granic międzyziarnowych niż w przypadku dużych ziaren, a więc przewodność jonowa po granicach międzyziarnowych materiału nanokrystalicznego będzie zdecydowanie wyższa niż mikrokrystalicznego.

Z założenia elektrolit w tlenkowym ogniwie paliwowym powinien stanowić barierę dla ruchu elektronów, ale dobrze przewodzić jony tlenu. W przypadku tlenku cyrkonu

stabilizowanego tlenkiem itru wykazano [89], że w warunkach pracy ogniwa paliwowego dominujący wkład do całkowitego przewodnictwa ma przede wszystkim składowa jonowa przewodnictwa (σ_{ion}). Nie zależy ona od ciśnienia parcjalego tlenu, w którym znajduje się próbka, a jedynie od temperatury. Z kolei składowe pochodzące od przewodnictwa elektronowego (σ_e) i dziurowego (σ_h) przyjmują różne wartości w zależności do temperatury i atmosfery pracy próbki YSZ. Park i Blumenthal w pracy [89] zaproponowali równania, z których można obliczyć wartości poszczególnych składowych przewodnictwa:

$$\sigma_{ion} = 1,63 \times 10^2 \exp\left(-\frac{0,79}{kT}\right) [Scm^{-1}] \quad (25)$$

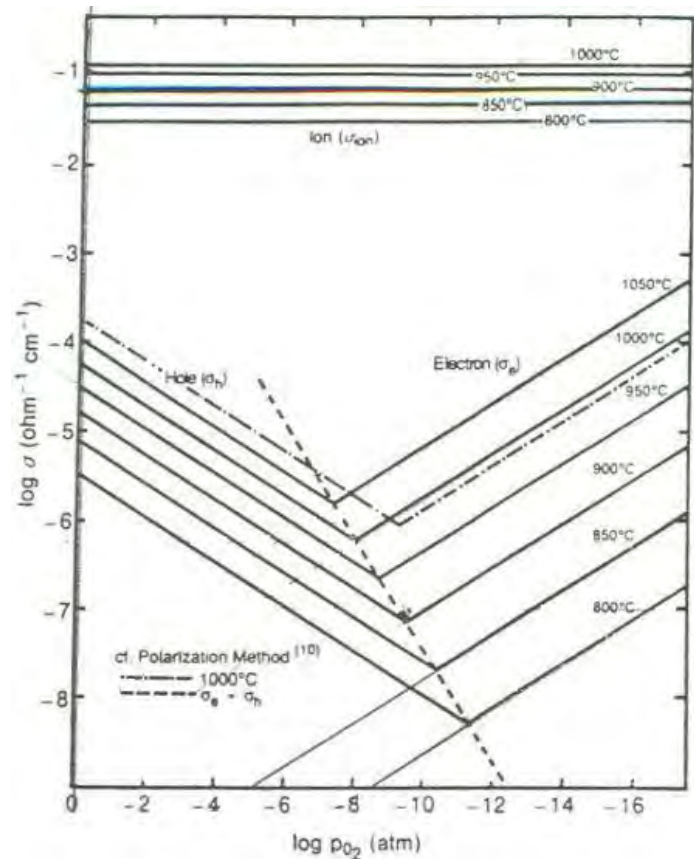
$$\sigma_e = 1,31 \times 10^7 \exp\left(-\frac{3,88}{kT}\right) p_{O_2}^{\frac{1}{4}} [Scm^{-1}] \quad (26)$$

$$\sigma_h = 2,35 \times 10^2 \exp\left(-\frac{1,67}{kT}\right) p_{O_2}^{\frac{1}{4}} [Scm^{-1}] \quad (27)$$

gdzie k – stała Boltzmana [eV], p_{O_2} – ciśnienie parcjale tlenu, pod którym znajduje się próbka [atm], T – temperatura próbki.

I tak np. w temperaturze 800°C pod ciśnieniem $p(O_2) = 1$ atm składowe te mają następujące wartości: $\sigma_{ion} = 3 \times 10^{-2} Scm^{-1}$, $\sigma_e = 7,7 \times 10^{-12} Scm^{-1}$, $\sigma_h = 3,3 \times 10^{-6} Scm^{-1}$, zaś w temperaturze 800°C pod ciśnieniem $p(O_2) = 10^{-22}$ atm wartości te wynoszą kolejno: $\sigma_{ion} = 3 \times 10^{-2} Scm^{-1}$, $\sigma_e = 2,4 \times 10^{-6} Scm^{-1}$, $\sigma_h = 1,1 \times 10^{-11} Scm^{-1}$.

Zestawienie obliczonych na podstawie powyższych równań wartości przewodności jonowej, elektronowej i dziurowej w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu dla różnych temperatur przedstawia Rys.12.



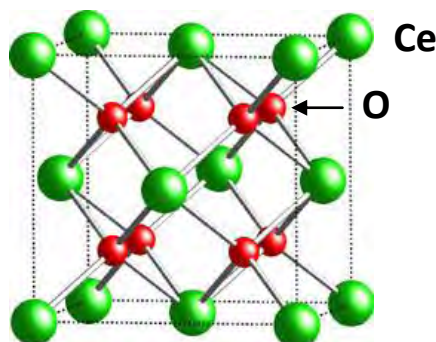
Rys.12: Przewodność elektronowa, dziurowa i jonowa YSZ w funkcji ciśnienia parcjnego tlenu dla różnych temperatur (na podstawie obliczeń Parka i Blumenthala [89]).

Z powyższych wykresów wynika, że wkład składowej elektronowej do całkowitego przewodnictwa znacząco wzrasta wraz z obniżaniem ciśnienia parcjnego tlenu. Nakłada to zatem bardzo istotne ograniczenia technologiczne w zakresie produkcji ogniw SOFC. W przypadku anod innych niż cermet niklowy redukcja anody musi następować w temperaturach wyższych niż warunki pracy tlenkowego ogniwa paliwowego. Jeśli konstrukcja ogniwa bazuje na elemencie nośnym w postaci elektrolitu, to konieczne może być wspólne redukowanie elektrolitu i naniesionej na niego anody. W rezultacie, w membranie elektrolitu może pojawić się składowa elektronowa przewodnictwa. Jeśli elektrony będą przepływać przez elektrolit zamiast przez zewnętrzny obwód, nastąpi obniżenie gęstości mocy całego ogniwa.

3.3.3. Tlenek ceru (CeO₂)

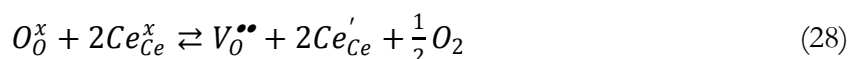
Czysty stechiometryczny tlenek ceru ma strukturę fluorytu o symbolu grupy przestrzennej Fm3m w bardzo szerokim zakresie temperatur - od temperatury pokojowej aż do temperatury topnienia (ok. 2477°C) [93]. W komórce elementarnej osiem atomów

tleny tworzy strukturę regularną prostą znajdującą się wewnątrz struktury regularnej powierzchniowo centrowanej złożonej z atomów ceru (Rys.13). Stała sieci w strukturze CeO₂ wynosi 5,41 Å, gęstość teoretyczna jest równa 7,22 gcm⁻³, zaś współczynnik rozszerzalności termicznej TEC tlenku ceru wynosi ok. 12×10⁻⁶ K⁻¹ [68].



Rys.13: Komórka elementarna tlenku ceru

Bardzo istotny wpływ na właściwości CeO₂ wywiera ciśnienie parcjale tleny, pod którym znajduje się próbka. Pojawia się wówczas odstępstwo od stechiometrii w podsieci anionowej w kierunku niedomiary tleny CeO_{2,δ}. Na skutek obniżenia ciśnienia parcjale tleny dochodzi również do stopniowej zmiany stopnia utlenienia Ce⁴⁺ na Ce³⁺, co w rezultacie prowadzi do utworzenia związku Ce₂O₃. Tym samym, w celu zachowania warunku elektroobojętności sieci w strukturze generowana jest odpowiednia liczba wakansów tlenowych zgodnie z reakcją [93]:



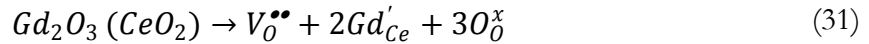
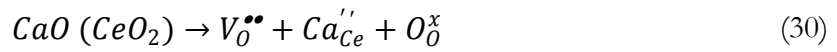
Koncentracja powstałych defektów tlenowych zależy liniowo od koncentracji jonów Ce³⁺:

$$2[Ce'_{Ce}] = [V_O^{\bullet\bullet}] \quad (29)$$

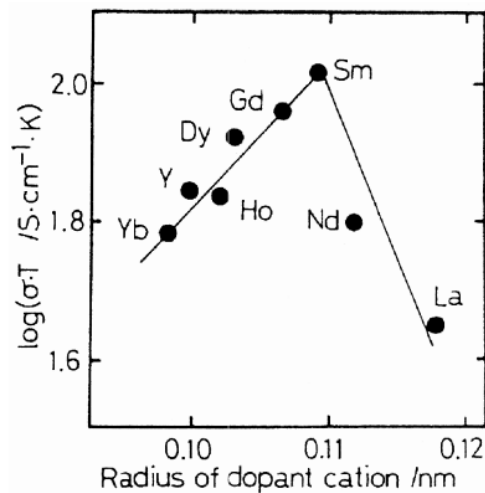
Związki na bazie tlenku ceru charakteryzują się stosunkowo wysoką przewodnością jonową na skutek obecności wakansów tlenowych w strukturze. Jednocześnie, obecność jonów Ce³⁺, które z punktu widzenia właściwości transportowych stanowią quasi-swobodne elektrony, nadaje CeO₂ właściwości półprzewodnikowe typu n. Tym sposobem tlenek ceru CeO₂ zaliczany jest do materiałów o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym (MIEC). Trzeba jednak podkreślić, że przewodnictwo elektronowe nie zachodzi w oparciu o typowy mechanizm pasmowy, ale za pomocą tzw. mechanizmu małego polaronu [75,94]. Oznacza to, że elektrony związane z kationami ceru wywołują wokół nich deformację sieci krystalicznej i mogą przeskakiwać między sąsiednimi pozycjami kationowymi na wzór dyfuzji jonów w sieci.

Właściwości transportowe związków na bazie tlenku ceru silnie zależą od temperatury, ciśnienia parcjale tleny, mikrostruktury oraz od obecności zanieczyszczeń

i domieszek. Na skutek domieszkowania tlenkami metali na niższym stopniu utlenienia (np. CaO lub Gd_2O_3) w strukturze CeO_2 generowane są dodatkowe wakanse tlenowe zgodnie z reakcjami [93]:

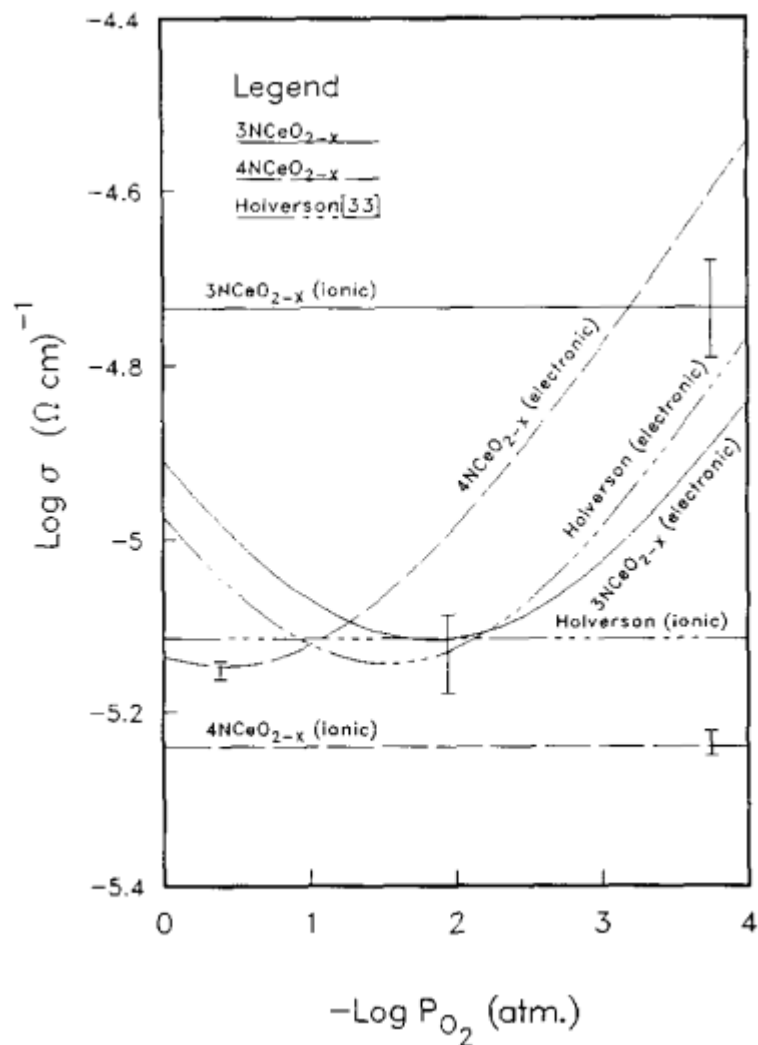


Na Rys.14 przedstawiono zależność przewodności jonowej domieszkowanego tlenku ceru od promienia jonowego wprowadzanej domieszki. Z wykresu tego wynika, że maksymalną przewodność można uzyskać poprzez wprowadzenie domieszki o promieniu jonowym równym w przybliżeniu 1,1 Å, czyli np. gadolinu, samaru.



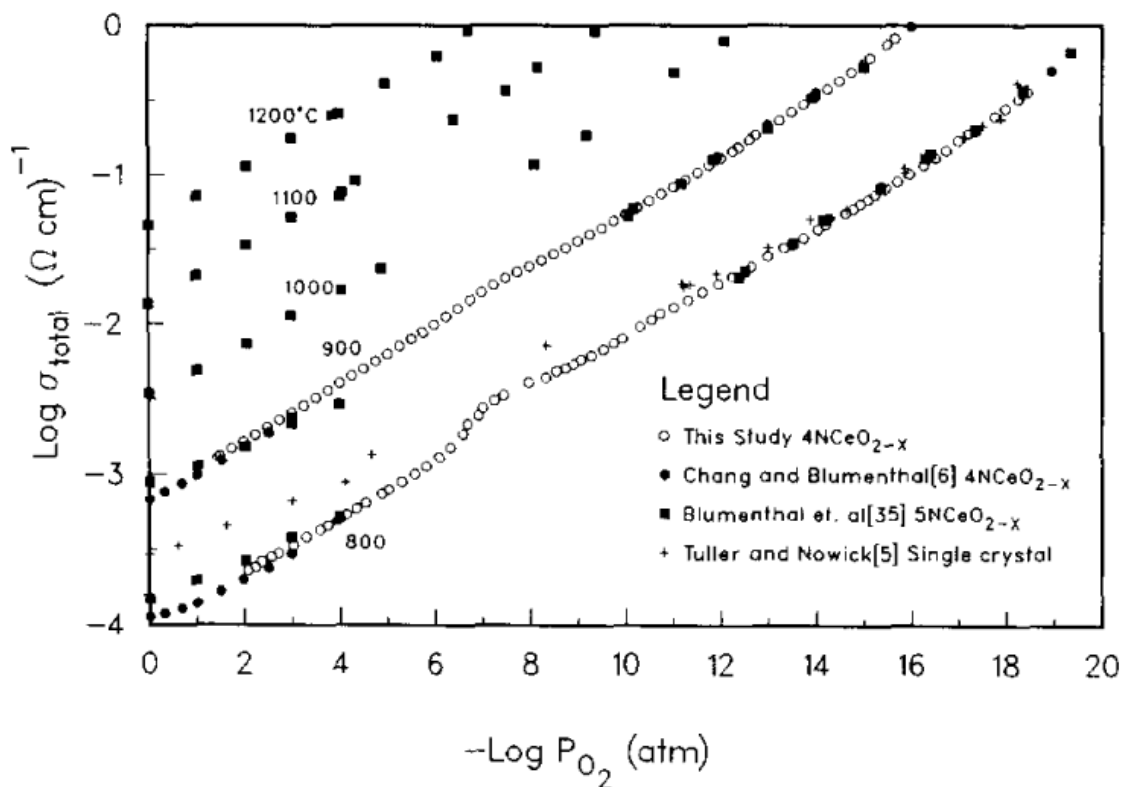
Rys.14: Wykres przewodności jonowej związków na bazie tlenku ceru: $(CeO_2)_{0,8}(LnO_{1,5})_{0,2}$ w zależności od promienia jonowego wprowadzonej domieszki (Ln) w temp. 800°C [93]

Wartość przewodności tlenku ceru może również istotnie się zmieniać pod wpływem obecności zanieczyszczeń. Na Rys.15 przedstawiono zależność wartości składowych przewodnictwa w funkcji ciśnienia parcjalego tlenu dla tlenku ceru o różnym stopniu zanieczyszczenia.



Rys.15: Przewodność elektronowa i jonowa tlenku ceru CeO_{2-x} w funkcji ciśnienia parcjnego tlenu dla próbek o różnym stopniu zanieczyszczenia: $3\text{N}\text{CeO}_{2-x}$ (czystość 99,9%), $4\text{N}\text{CeO}_{2-x}$ (czystość 99,99%), Holverson (99,9% < czystość < 99,99%) [95].

Z Rys.15 wynika, wraz ze stopniem zanieczyszczenia tlenku ceru wzrasta jego składowa jonowa przewodnictwa, głównie na skutek domieszkowania CeO_2 za pomocą CaO , który jest jednym z głównych zanieczyszczeń tlenku ceru. Tym samym obniżeniu ulega składowa elektronowa przewodnictwa w warunkach danego ciśnienia parcjnego tlenu. Dla pełnej oceny właściwości CeO_2 istotne jest również porównanie, jak znaczący wpływ na poziom całkowitego przewodnictwa elektrycznego w warunkach danego ciśnienia wywiera temperatura. Na Rys.16 przedstawiono porównanie wartości całkowitej przewodności elektrycznej tlenku ceru w funkcji ciśnienia parcjnego tlenu dla różnych temperatur i różnego stopnia zanieczyszczenia tlenku ceru.



Rys.16: Przewodność całkowita tlenku ceru CeO_{2-x} w funkcji ciśnienia parcyjnego tlenu w różnych temperaturach dla próbek o różnym stopniu zanieczyszczenia: 4NCeO_{2-x} (czystość 99,99%), 5NCeO_{2-x} (czystość 99,999%), single crystal (monokryształ) [95].

Na podstawie Rys.16 można wnioskować, że większa czystość substratu przekłada się na wyższą przewodność całkowitą tylko w niższych temperaturach (800°C) i w zakresie wysokich ciśnień parcyjnych tlenu. W omawianych warunkach zanieczyszczenia obecne w CeO_2 znacznie zwiększają rezystancję granic międzyziarnowych, co przekłada się na obniżenie całkowitej przewodności tlenku ceru. Ponadto, jak widać na Rys.16, zgodnie z tą teorią monokryształ ma wyższą przewodność elektryczną niż próbka polikrystaliczna. Z kolei wzrost temperatury oraz obniżenie ciśnienia parcyjnego tlenu powoduje, że rezultaty otrzymywane dla próbek o czystości 99,99% i 99,999% są porównywalne. Energie aktywacji oszacowane przez Panhansa i Blumenthala [95] dla mikrokrystalicznego tlenku ceru o czystości 99,99% wynoszą odpowiednio 2,57, 1,15 oraz 0,63 eV dla przewodnictwa elektronowego, dziurowego oraz jonowego ziaren monokryształu w zakresie temperatur $600\text{-}1000^\circ\text{C}$ i ciśnienia parcyjnego tlenu $10^{-4} < p(\text{O}_2) < 1$ atm.

Z powyższych rozważań wynika, że generalnie „przypadkowe” domieszkowanie domieszkami pochodzącymi z zanieczyszczeń zwiększa przewodność jonową CeO_2 . Stwierdzono również, że celowe domieszkowanie tlenku ceru za pomocą tlenku gadolinu ($\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (CGO)) lub tlenku samaru ($\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ (CSO)) pozwala w temperaturze

800°C uzyskać przewodność jonowa równą ok. 10^{-1} Scm^{-1} [96]. Jest ona o 3 rzędy wielkości wyższa od przewodności jonowej czystego CeO_2 [96] oraz o rząd wielkości wyższa od przewodności jonowej YSZ [89] w tych warunkach. W związku z tym materiały te są najczęściej proponowane do zastosowań jako elektrolit w tlenkowym ogniwie paliwowym. Jednakże, najistotniejszą wadą elektrolitów na bazie tlenku ceru jest wzrost przewodności elektronowej tych materiałów przy niskim ciśnieniu parcjnym tlenu. Tym samym część elektronów pochodzących z reakcji anodowej przepływa przez elektrolit zamiast przez zewnętrzny obwód i w konsekwencji obniża gęstość mocy całego układu. Ponadto, na skutek zmiany stopnia utlenienia ceru z Ce^{4+} na Ce^{3+} rozszerzeniu ulega komórka elementarna związku jako efekt zmiany promienia jonowego (z 0,97 Å dla Ce^{3+} na 1,143 Å dla Ce^{4+} [71]). Prowadzi to do znaczących naprężeń mechanicznych w materiale, a więc do częstego pęknięcia elektrolitu lub warstw elektrod osadzonych na elektrolicie [69,97]. Efekt ten jest mniejszy w niższych temperaturach, tj. ok. 600°C. W związku z tym elektrolity na bazie CeO_2 uznaje się za jedne z najlepszych rozwiązań do średnitemperaturowych tlenkowych ogniw paliwowych IT-SOFC. Trzeba jednak dodać, że niekorzystny wpływ na właściwości elektrolitów zawierających tlenek ceru wywiera zmniejszenie wielkości ziaren do rozmiaru nanometrów. Wynika to z występowania tzw. efektu ładunku przestrzennego (ang. *space charge effect*), na skutek którego elektrolicie pojawia się znacząca składowa elektronowa przewodnictwa, a nośnikami większościowymi stają się elektrony zamiast jonów [98]. Zjawisko to daje skutek odwrotny względem obserwowanego w elektrolicie YSZ, gdzie na skutek zmniejszenia wielkości ziaren następuje wzrost przewodności jonowej materiału [92].

Oprócz funkcji elektrolitu, CGO znajduje również zastosowanie jako warstwa funkcjonalna między katodą $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3.8}$ a elektrolitem YSZ. Jej zadaniem jest ograniczenie niepożądanej dyfuzji lantanu i strontu do YSZ. Dyfuzja ta prowadzi do tworzenia związków $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ i SrZrO_3 charakteryzujących się dużo niższą przewodnością jonową niż YSZ, co w konsekwencji zwiększa rezystancję ogniwa.

Związki na bazie CeO_2 stosowane są ponadto jako składniki kompozytowych katod lub anod. Ich rola polega na zwiększeniu aktywności katalitycznej reakcji elektrochemicznych na poszczególnych elektrodach oraz na wprowadzeniu składowej jonowej przewodnictwa do materiału elektrody.

3.4. Teoria perkolacji i jej zastosowania w problematyce elektrod dla tlenkowych ogniw paliwowych

Teoria perkolacji może być bardzo przydatna w zrozumieniu, jak niektóre właściwości transportowe kompozytów, np. przewodność (rezystancja) elektryczna, stała dyfuzji, przepuszczalność, będą zależały od ilości oraz rozkładu poszczególnych faz w materiale. Jednocześnie pozwala ona przewidzieć optymalny skład kompozytu pozwalający uzyskać parametry konieczne do konkretnych zastosowań danego materiału. Teoria perkolacji znajduje również zastosowanie w dziedzinie tlenkowych ogniw paliwowych, jednak większość opublikowanych prac odnosi się do kompozytu w postaci cermetu niklowego, stosowanego komercyjnie jako anoda dla SOFC. Celem niniejszego rozdziału jest zaprezentowanie podstaw teorii perkolacji oraz przedstawienie przykładowych modeli, które mogą być użyte w odniesieniu do kompozytowych anod dla SOFC. Wprowadzenie to posłuży do analizy przewodności elektrycznej wytworzonych w pracy kompozytów, opisaney w dalszej części pracy. Niniejszy rozdział powstał na podstawie pracy o takim samym tytule opublikowanej w monografii pt. „Nowe trendy w naukach inżynierskich 2. Creative Science – Monografia 2012” [99].

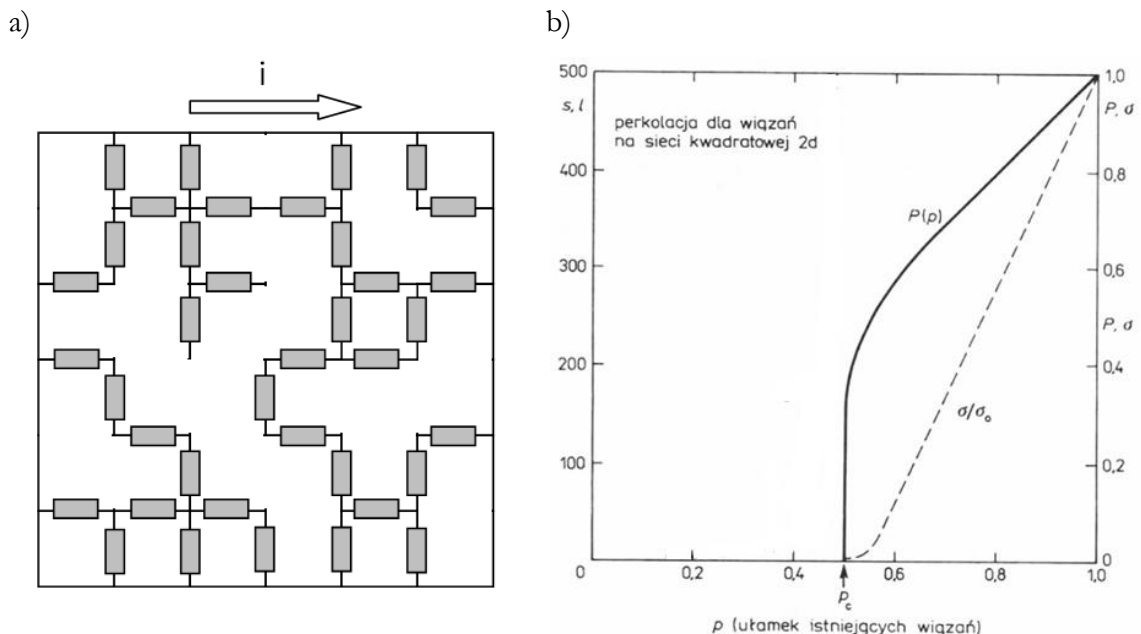
3.4.1. Podstawowe pojęcia w teorii perkolacji

Teoria perkolacji opisuje zmiany oddziaływań zachodzących pod wpływem konkretnego czynnika w układach częściowo lub całkowicie nieuporządkowanych. Szczególnie istotne jest poszukiwanie granicy, poza którą w układzie zaczynają występować oddziaływania dalekiego zasięgu, nazywanej progiem perkolacji [100,101]. Wśród przykładów, gdzie teoria perkolacji znajduje zastosowanie, warto wymienić: rozprzestrzenianie się choroby w populacji ludzi lub zwierząt (przy jakiej liczbie zachorowań mówimy już o epidemii?), przepływ cieczy przez ośrodek porowaty (ile kanałów musi być otwartych, by na wyjściu uzyskać konkretny strumień wody?), utrzymywanie stabilnej konstrukcji mechanicznej (ile przypadkowych cegieł można usunąć, aby ściana nie runęła?) itd. Ta intuicyjna często granica, stanowiąca krytyczny moment przejścia między dwoma różnymi stanami układu, nazywana jest *progiem perkolacji* (p_c). Stanowi ona konkretną, charakterystyczną dla danej struktury wartość (p_c) ilustrującą ułamek zapełnionych wiązań (węzłów) w stosunku do wszystkich istniejących, przy którym następuje gwałtowna zmiana właściwości układu na skutek zaistnienia oddziaływań

dalekiego zasięgu. Mianem *węzła* w ogólności określamy punkt przecięcia się krawędzi obiektów tworzących przestrzeń (np. komórek elementarnych), zaś *wiązaniem* nazywamy odcinek łączący dwa węzły.

Rozważmy dwa główne typy perkolacji: *perkolacja dla wiązań* (p_c^{bond}) i *perkolacja dla węzłów* (p_c^{site}). Pierwszy z nich istnieje wówczas, gdy w periodycznej sieci każde z wiązań (brzegów, odcinków łączących pary węzłów) jest albo nieuszkodzone (z prawdopodobieństwem p) albo zerwane (z prawdopodobieństwem $1-p$). Z kolei w przypadku perkolacji dla węzłów (wierzchołków, miejsc przecięcia wiązań) wiązania są nieuszkodzone, ale węzły mogą być odblokowane - wypełnione (z prawdopodobieństwem p) lub zablokowane - puste (z prawdopodobieństwem $1-p$).

Najbardziej osobliwe zjawiska zachodzą wówczas, gdy ułamek wypełnionych węzłów (wiązań) p jest bliski wartości progu perkolacyjnego p_c . Dla $p=p_c$ powstaje *ścieżka perkolacyjna*, czyli rozległy, dalekozasięgowy układ połączeń w sieci. Prawdopodobieństwo, że dowolnie wybrany węzeł (w modelu perkolacji dla węzłów) lub dowolnie wybrane wiązanie (w modelu perkolacji dla wiązań) należy do ścieżki perkolacyjnej (nieskończenie rozciągniętego klastra) nazywane jest *prawdopodobieństwem perkolacji* $P(p)$. Przykładowy wykres obrazujący zachowanie kluczowych wielkości charakteryzujących perkolację wiązań w dwuwymiarowej przypadkowo przerzedzonej sieci kwadratowej oporników (Rys.17a) w zależności od ułamka wypełnionych wiązań jest przedstawiony na Rys.17b:



Rys.17: a) Przepływ prądu przez przypadkowo przerzedzoną sieć kwadratową oporników b) Zachowanie kluczowych wielkości charakteryzujących perkolację dla wiązań w dwuwymiarowej sieci kwadratowej w zależności od ułamka wypełnionych wiązań.

Symbole: $P(p)$ – prawdopodobieństwo perkolacji, σ/σ_0 – znormalizowana makroskopowa przewodność elektryczna sieci [100].

Jak widać na Rys.17, zarówno funkcja $P(p)$, jak i $\sigma(p)$ poniżej progu perkolacji przyjmują wartość równą 0. Gdy ułamek zapełnionych wiązań jest większy od progu perkolacyjnego, to wartości obu tych funkcji rosną, ale z różnym tempem. Wartości funkcji $P(p)$ rosną bardzo gwałtownie ($dP/dp \rightarrow \infty$ bezpośrednio w pobliżu progu perkolacyjnego), więc w konsekwencji kształt krzywej $P(p)$ przypomina zachowanie „parametru porządku” w przejściu fazowym drugiego rodzaju [100]. Z kolei $\sigma(p)$ wykazuje wzrost bardzo powolny ($d\sigma/dp \rightarrow 0$ bezpośrednio w pobliżu progu perkolacyjnego). W ogólności można stwierdzić, że gwałtowny wzrost wartości funkcji $P(p)$ odzwierciedla szybkość procesu, w którym małe klastry przyłączają się do nieskończonego klastra po przekroczeniu koncentracji równej p_c , wnosząc tym samym wkład do prawdopodobieństwa perkolacji. Podobnej tendencji nie obserwuje się jednak w przypadku makroskopowego przewodnictwa elektrycznego $\sigma(p)$, ponieważ przyłączenie nowego wiązania zazwyczaj nie skutkuje powstaniem pełnej ścieżki perkolacyjnej, a więc nie umożliwia całkowitego przepływu makroskopowego prądu. Dopiero w miarę wzrostu p coraz większa część wiązań tworzy ścieżki uczestniczące w przewodnictwie elektrycznym, zaś dopiero przy $p \rightarrow 1$ cała powstała ścieżka przewodzi makroskopowy prąd.

W zależności od opisywanego zjawiska i ośrodka, w którym zachodzi przejście perkolacyjne, wartości progów perkolacji mogą się skrajnie różnić. W niektórych układach fizycznych o znanej geometrii struktury koncentracje krytyczne, przy których następuje przejście perkolacyjne, są jednak dobrze zdefiniowane. Na przykład w sieci bcc (ang. *body centered cubic*) złożonej z jednakowych nieprzewodzących kul przypadkowe zastępowanie kul nieprzewodzących kulami przewodzącymi próg perkolacji dla węzłów wynosi 0,245. Przykładowe wartości przedstawia Tabela 3. *Liczba koordynacyjna* (z) przedstawiona w tabeli oznacza liczbę najbliższych sąsiadów, z którymi dany punkt w sieci lub strukturze posiada połączenie. Z kolei *współczynnik wypełnienia* (v) definiowany jest jako stosunek objętości elementów (np. atomów) przypadających na sieć do objętości tej sieci. Jak wynika z Tabeli 3, perkolacja dla wiązań zachodzi łatwiej niż perkolacja dla węzłów. Ponadto widać, że wartość progu perkolacji nie jest niezmiennikiem wymiarowym i zależy od lokalnej struktury. Przydatne w tym miejscu okazuje się pojęcie *krytycznej zawartości objętościowej* (ang. *critical volume fraction*) V_c definiowanej jako ułamek przestrzeni zajmowany przez zapełnione węzły (wiązania). Pojęcie to jest szczególnie przydatne w przypadku sieci topologicznie nieuporządkowanych, a więc zdecydowanie bliższych większości rzeczywistych materiałów badanych za pomocą teorii perkolacji.

Tabela 3: Koncentracje krytyczne dla perkolacji dla wiązań (p_c^{bond}) i węzłów (p_c^{site}) w wybranych strukturach (na podstawie [100]). Skróty w tabeli oznaczają: fcc (ang. *face centered cubic*) – strukturę regularną płasko centrowaną, bcc (ang. *body centered cubic*) – strukturę regularną wewnątrznie centrowaną, sc (ang. *simple cubic*) – strukturę regularną prostą, rcp (ang. *random closed packed*) - strukturę przypadkowo ciasno upakowaną.

Wymiar d	Rodzaj sieci lub struktury	p_c^{bond}	p_c^{site}	Liczba koordynacyjna z	Współczynnik wypełnienia v	$V_c = vp_c^{site}$
1	Łańcuch	1	1	2	1	1
2	Trójkątna	0,3473	0,500	6	0,9069	0,450
2	Kwadratowa	0,5000	0,593	4	0,7854	0,470
2	plaster miodu	0,6527	0,698	3	0,6046	0,420
3	Fcc	0,1190	0,198	12	0,7405	0,147
3	Bcc	0,1790	0,245	8	0,6802	0,167
3	Sc	0,2470	0,311	6	0,5236	0,163
3	Diament	0,3880	0,428	4	0,3401	0,146
3	Rcp		(0,27)		0,6370	0,160

Krytyczną zawartość objętościową wyraża się jako:

$$V = vp \quad (32)$$

zaś w punkcie progu perkolacyjnego wynosi ona:

$$V_c = vp_c^{site} \quad (33)$$

gdzie v to współczynnik wypełnienia sieci.

Co bardzo istotne, krytyczna zawartość objętościowa w punkcie progu perkolacyjnego jest przybliżonym niezmiennikiem wymiarowym w przypadku perkolacji dla węzłów. Jak widać w Tab.3, wartości V_c są bardzo zbliżone dla sieci o tym samym wymiarze, niezależnie od jej struktury. Informacja ta jest niezwykle pomocna, ponieważ znając wymiarowość sieci d oraz współczynnik wypełnienia v , jesteśmy w stanie z dobrym przybliżeniem oszacować wartość progu perkolacyjnego dla węzłów:

$$p_c^{site} = V_c/v \quad (34)$$

Przykładowo, współczynnik wypełnienia struktury przypadkowo ciasno upakowanej (ang. *random closed packed*, rcp) wynosi ok. $v=0,6$, zaś krytyczna zawartość objętościowa V_c dla sieci 3-wymiarowej jest w przybliżeniu równa $V_c(d=3)=0,16$, co po podzieleniu daje wartość progu perkolacji na poziomie $p_c=0,27$. Na tej podstawie możemy więc wnioskować, że jeżeli w strukturze rcp występuje co najmniej 27% objętościowych materiału przewodzącego, to powinna powstać ścieżka przewodząca, a w konsekwencji nastąpić makroskopowy przepływ prądu elektrycznego.

3.4.2 Zastosowanie teorii perkolacji w układach nieuporzdkowanych

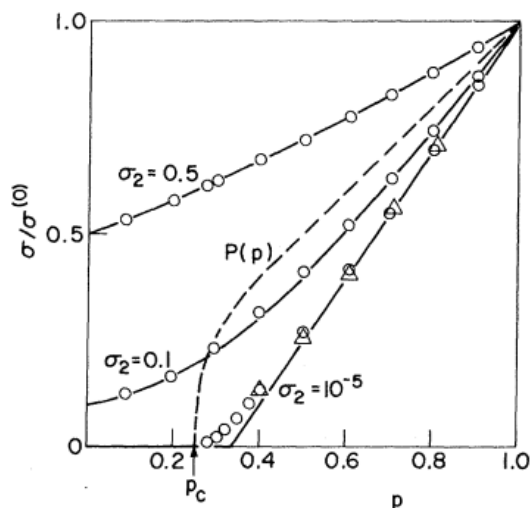
Jednym z fizycznych obszarów zastosowań teorii perkolacji jest badanie kompozytowych układów przewodnik-izolator. Mimo, że ich właściwości perkolacyjne są złożonymi funkcjami wielkości, kształtu, rozmieszczenia i objętości komponentów, istnieje możliwość oszacowania z dobrym przybliżeniem objętościowego ułamka fazy metalicznej, umożliwiającego powstanie ścieżki perkolacyjnej [102,103]. Ponadto, powstaje wiele prac doświadczalnych i teoretycznych, opisujących właściwości tego typu układów w pobliżu progu perkolacji [3,102-105]. W grupie tej znajdują się również materiały kompozytowe stosowane jako elektrody lub warstwy funkcjonalne między elektrolitem a elektrodą (Rys.7) w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych SOFC. I tak na przykład komercyjnie używana anoda Ni-YSZ jest kompozytem składającym się z ziaren przewodzącego jonowo elektrolitu YSZ oraz przewodzących elektronowo metalicznych ziaren niklu. Z punktu widzenia całkowitej przewodności elektrycznej można z pewnym przybliżeniem przedstawić ten kompozyt schematycznie jako układ przewodzących (Ni) oraz nieprzewodzących (YSZ) kul, pomiędzy którymi znajdują się puste miejsca (pory). Doświadczenia wykazują, że próg perkolacji dla tego układu występuje już przy udziale ok. 30-40% objętościowych niklu w kompozycie [105,106].

Właściwości układów nieuporzdkowanych mogą być przewidywane w oparciu o tzw. przybliżenie ośrodka efektywnego (ang. *effective-medium approximation*, EMA). Początkowo teoria EMA zaproponowana przez Bruggermana [46,107] i Landauera [46,108] nie była związana z perkolacją, ale po wprowadzeniu pewnych modyfikacji przekształcono ją na teorię perkolacji ośrodka efektywnego (ang. *effective-medium percolation theory*, EMPT) [46,109,110]. W konsekwencji powstało pierwsze analityczne przybliżenie, za pomocą którego można przewidzieć próg perkolacji oraz opisać niektóre ważne właściwości materiału w okolicach tego progu. W oparciu o teorię EMPT istnieje możliwość obliczenia całkowitej przewodności elektrycznej nieuporzdkowanego układu dwuskładnikowego przy założeniu, że niejednorodne otoczenie danej cząstki można zastąpić poprzez ośrodek efektywny [111]. I tak na przykład efektywna rezystancja (ρ_m) niejednorodnej mieszaniny dwuskładnikowej (ρ_1 i ρ_2 – rezystancje składników 1 i 2) wyraża się jako [111]:

$$\rho_m = \frac{4\rho_1\rho_2}{\rho_1(3V_2 - 1) + \rho_2(3V_1 - 1) + \{[\rho_1(3V_2 - 1) + \rho_2(3V_1 - 1)]^2 + 8\rho_1\rho_2\}^{\frac{1}{2}}} \quad (35)$$

gdzie V_1 i V_2 są uławkami objętościowymi składników 1 i 2.

Z kolei Kirkpatrick [109] rozszerzył teorię EMA na perkolację sieci wiązań o przypadkowo zdefiniowanych wartościach przewodnictwa. Powstała w ten sposób zmodyfikowana teoria EMPT pozwalająca przewidzieć przewodność elektryczną układu w przypadku perkolacji dla wiązań, jak wskazuje Rys.18:



Rys.18: Znormalizowana przewodność elektryczna sieci regularnej w funkcji ułamka wypełnionych wiązań. Kółka, trójkąty – dane doświadczalne zasymulowane komputerowo dla 3-wymiarowej sieci oporników przy różnych wartościach mierzonego przewodnictwa; linie ciągłe – wyniki obliczeń z teorii EMPT [109]

Jak widać na Rys.18, zmodyfikowana przez Kirkpatricka teoria EMPT z bardzo dobrym przybliżeniem przewiduje przewodność elektryczną sieci w perkolacji dla wiązań, za wyjątkiem bezpośredniego sąsiedztwa progu perkolacji. Przewodność ta wyraża się wzorem [109]:

$$\sigma_m = \frac{\left(\frac{zp}{2} - 1\right)\sigma_1 + \left[\frac{z}{2}(1-p) - 1\right]\sigma_2}{z-2} + \frac{\sqrt{\left\{\left(\frac{zp}{2} - 1\right)\sigma_1 + \left[\frac{z}{2}(1-p) - 1\right]\sigma_2\right\}^2 + 2(z-2)\sigma_1\sigma_2}}{z-2} \quad (36)$$

gdzie z jest liczbą wiązań przypadających na każdy węzeł sieci, a σ_1 i σ_2 są wartościami przewodności wiązań w sieci dla każdego ze składników ($\sigma_1 \gg \sigma_2$), występujących odpowiednio z prawdopodobieństwem p oraz $p-1$.

Inny model zaproponowany przez Wu oraz Liu [112] do obliczania przewodności materiałów kompozytowych o dowolnej liczbie faz również bazuje na modelu EMPT. Główną cechą tego modelu jest zastąpienie kompozytu przez jednorodny ośrodek o efektywnej przewodności kompozytu. Jednorodny ośrodek jest przybliżony przez sieć jednakowych oporników przy założeniu, że każda z faz kompozytu składa się z małych cząstek, np. ziaren o różnym rozmiarze i kształcie, które z jednakowym prawdopodobieństwem mogą zająć dowolne położenie w całej próbce. W konsekwencji,

wyrażenie opisujące efektywną przewodność elektronową dla kompozytu dwuskładnikowego jest następujące [112]:

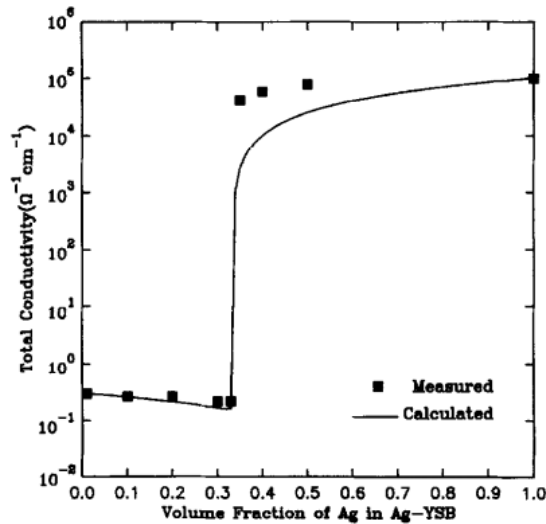
$$\sigma_e = \frac{3(V_1\sigma_1 + V_2\sigma_2) - (\sigma_1 + \sigma_2) + \sqrt{[3(V_1\sigma_1 + V_2\sigma_2) - (\sigma_1 + \sigma_2)]^2 + 8\sigma_1\sigma_2}}{4} \quad (37)$$

gdzie σ_1 i σ_2 są wartościami przewodności elektronowej odpowiednio fazy 1 i fazy 2, a V_1 i V_2 wyrażają ułamki objętościowe składników 1 i 2 w kompozycie.

Analogiczne wyrażenie można zdefiniować dla przewodności jonowej w kompozycie. W tym przypadku σ_1 i σ_2 są wartościami przewodności jonowej fazy 1 i 2. Z kolei całkowita przewodność kompozytu będzie sumą przewodności elektronowej i jonowej:

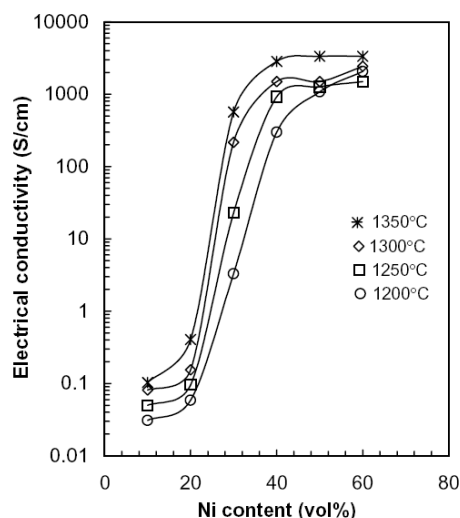
$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_i \quad (38)$$

Porównanie danych wynikających z modelu teoretycznego zaproponowanego przez Wu i Liu [112] z rezultatami badań doświadczalnych dało stosunkowo dobrą zgodność. Na Rys.19 przedstawiony jest wykres całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji ułamka objętościowego fazy Ag w kompozycie zawierającym srebro oraz tlenek bizmutu stabilizowany tlenkiem itru Ag-YSB.



Rys.19: Całkowita przewodność elektryczna kompozytu Ag-YSB w funkcji ułamka objętościowego fazy Ag w kompozycie. Linia ciągła została wyrysowana na podstawie modelu Wu i Liu, zaś kwadraty oznaczają wyniki badań doświadczalnych [112].

Z modelu wynika, że w układzie dwuskładnikowym, niezależnie od materiału tworzącego kompozyt, krytyczna objętość fazy charakteryzującej się wyższą przewodnością wynosi ok. 33%. Wówczas możliwe jest powstanie ścieżki perkolacyjnej. Wynik ten jest również zgodny z wynikami doświadczalnymi uzyskiwanymi dla cermetu niklowego Ni-YSZ [34,105,106]. Na Rys.20 przedstawiony został wykres całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji zawartości objętościowej niklu w cermetcie [34].



Rys.20: Wykres całkowitej przewodności elektrycznej cermetu Ni-YSZ w funkcji objętościowej zawartości niklu dla próbek wypiekanych w różnych w temperaturach [34].

Zarówno kształt wykresu przedstawionego na Rys.20, jak i wartość progu perkolacji są zgodne z teoretycznymi przewidywaniami wynikającymi z teorii perkolacji dla układów nieuporządkowanych. Poniżej progu perkolacji, wynoszącego ok. 30% objętościowej zawartości Ni, kompozyt przewodzi tylko jonowo, zaś po przekroczeniu tej zawartości, powstaje ścieżka perkolacyjna i pojawia się składowa elektronowa przewodnictwa. W rezultacie całkowita przewodność elektryczna wzrasta o 3 rzędy wielkości. Podobna zależność obserwowana jest na Rys.19, gdzie linia ciągła prezentuje dane z modelu teoretycznego zaproponowanego przez Wu i Liu [112]. Można zatem stwierdzić, że model ten może być stosowany w celu określenia całkowitej przewodności materiału oraz znalezienia wartości progu perkolacyjnego dla kompozytowych anod w ogniwach paliwowych. Należy jednak podkreślić, że model ten nie uwzględnia istnienia porów, które stanowią kolejną nieprzewodzącą fazę w kompozycie. W związku z tym model Wu i Liu [112] nie będzie już sprawdzał się w układzie rzeczywistego ogniwa, gdzie anoda musi mieć co najmniej 30% porowatości.

3.4.3 Analiza wybranych właściwości anody kompozytowej w SOFC przeprowadzona na bazie teorii perkolacji

Obecnie pojawia się bardzo wiele prac bazujących na wcześniejszych artykułach z dziedziny perkolacji w układach kompozytowych, uzupełniających dotychczasowy stan wiedzy na temat zastosowań tych materiałów w tlenkowych ogniwach paliwowych. Przykładowo, w oparciu o teorię perkolacji analizowane są takie właściwości anod dla

SOFC jak długość granicy trzech faz, przepuszczalność dla gazów, czy przewodność poszczególnych faz w kompozycie [8,104,113,114]. Parametry te, jak wskazują autorzy publikacji [8,104,113,114], silnie zależą od rodzaju materiałów tworzących kompozyt, rozmiaru i dystrybucji ziaren, porowatości anody itd. Chen i współpracownicy [104] jako model przyjmują kompozyt dwuskładnikowy, złożony z ziaren fazy przewodzącej elektronowo (anoda) i jonowo (elektrolit), wykorzystywany jako warstwa funkcjonalna między anodą a elektrolitem w ogniwie (Rys.7). Autorzy donoszą, że prawdopodobieństwo, iż ziarna stworzą ścieżkę perkolacyjną (będą należeć do klastra A lub C na Rys.7) można opisać następującym wzorem:

$$P_{el} = \left[1 - \left(\frac{3,764 - Z_{ed,ed}}{2} \right)^{2,5} \right]^{0,4} \quad (39)$$

gdzie $Z_{ed,ed}$ oznacza średnią liczbę koordynacyjną wszystkich cząstek materiału elektrody (przewodzących elektronowo) w kompozycie.

Średnia liczba koordynacyjna wszystkich cząstek danego typu została w pracy Chena i współpracowników [104] zdefiniowana jako:

$$Z_{k,k} = \bar{Z} \frac{\frac{\psi_k}{r_k}}{\sum_{l=1}^M \frac{\psi_l}{r_l}} \quad (40)$$

gdzie \bar{Z} jest całkowitą średnią liczbą koordynacyjną wszystkich cząstek w kompozycie (w literaturze najczęściej przyjmuje się $\bar{Z} = 6$ [115]), ψ_k jest ułamkiem objętościowym fazy k w stosunku do objętości wszystkich cząstek w fazie stałej w kompozycie (pomijana jest objętość porów), zaś r_k oznacza promień k-tej cząstki, zaś M jest liczbą faz w kompozycie (w tej symulacji M=2).

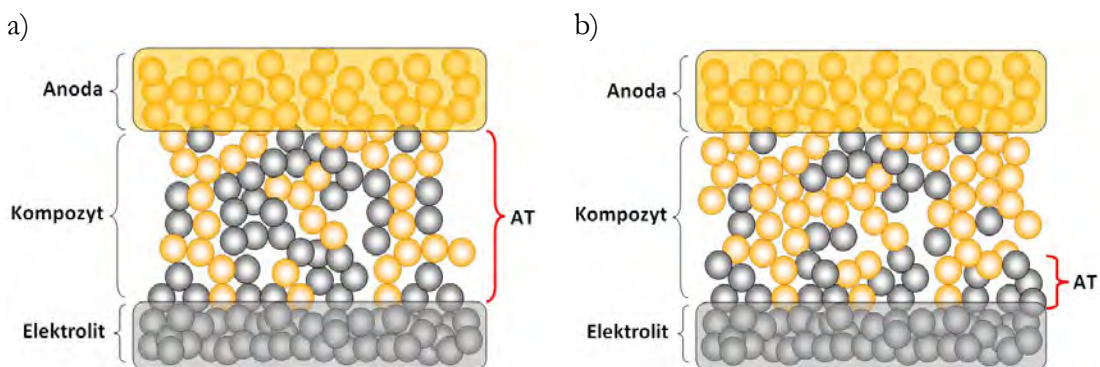
Z równań (39) i (40) wynika zatem, że prawdopodobieństwo stworzenia przez cząstki danej fazy ścieżki perkolacyjnej zależy od ułamka objętościowego ψ_k tej fazy, promienia cząstek oraz od całkowitej średniej liczby koordynacyjnej wszystkich cząstek. Ponadto, autorzy pracy [104] donoszą, że jeśli poprzez ψ_k^c oznaczymy ułamek objętościowy fazy k odpowiadający progowi perkolacyjnemu, to z równań (39) i (40) będzie wynikać następująca zależność:

$$Z_{ed,ed} = \bar{Z} \frac{\frac{\psi_{ed}^c}{r_{ed}}}{\frac{\psi_{ed}^c}{r_{ed}} + \frac{\psi_{el}^c}{r_{el}}} = 1,764 \quad (41)$$

Analogicznie, dla cząstek materiału elektrolitu, średnia liczba koordynacyjna tych cząstek będzie wyrażać się jako:

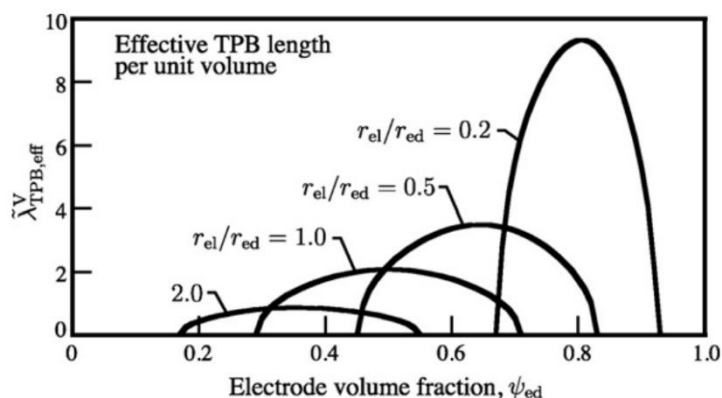
$$Z_{el,el} = \bar{Z} \frac{\frac{\psi_{el}^c}{r_{el}}}{\frac{\psi_{el}^c}{r_{el}} + \frac{\psi_{ed}}{r_{ed}}} = 1,764 \quad (42)$$

Na bazie tych zależności Chen i współpracownicy [104] wyprowadzają liczne parametry charakteryzujące materiał kompozytowy zastosowany jako warstwa funkcjonalna między anodą a elektrolitem w tlenkowym ogniwie paliwowym. Wśród nich znaleźć można m.in. długość granicy trzech faz. Granica ta jest efektywna elektrochemicznie tylko w obszarze, gdzie powstała ścieżka perkolacyjna umożliwia przeniesienie ładunku, a więc zazwyczaj w odległości kilkudziesięciu mikrometrów od anody (elektrolitu) [116]. Najbardziej pożądanym jest zatem układ, w którym występuje bardzo zbliżona objętościowo ilość obu faz (fazy anodowej i fazy elektrolitowej) oraz są one równomiernie rozdystrybuowane na całej długości warstwy funkcjonalnej w ogniwie (Rys.21a). Możliwa do zaakceptowania jest również sytuacja, w której fazy przewodzącej elektronowo (anodowej) jest objętościowo zdecydowanie więcej niż przewodzącej jonowo (Rys.21b). W konsekwencji, przeniesienie ładunku następuje tylko w aktywnym elektrochemicznie obszarze znajdującym się blisko elektrolitu (tzw. grubość aktywna, ang. *active thickness*), a przepływ prądu elektronowego odbywa się swobodnie przez całą grubość warstwy kompozytowej. Warto jednak podkreślić, że zbyt mała ilość cząsteczek fazy przewodzącej jonowo w stosunku do przewodzącej elektronowo może skutkować występowaniem dużych nadpotencjałów aktywacyjnych.



Rys.21: Struktura warstwy kompozytowej umieszczonej między anodą a elektrolitem w ogniwie paliwowym: (a) przy równomiernym wypełnieniu materiałem anodowym i elektrolitowym, (b) przy przewadze materiału anodowego. Symbol AT oznacza tzw. grubość aktywną kompozytu (*active thickness*) [104].

Wśród wniosków wynikających z analizy teoretycznej przeprowadzonej przez Chena i współpracowników [104] dla dwuskładnikowych materiałów kompozytowych warto wymienić m.in. fakt, że dopuszczalny zakres rozbieżności pomiędzy udziałem objętościowym fazy anodowej i elektrolitowej w kompozycie umożliwiającą powstanie ścieżki perkolacyjnej jest największy dla cząstek materiału anody i elektrolitu o zbliżonym promieniu. Zakres ten maleje w miarę jak wzrasta różnica promieni cząstek obu faz w kompozycie. Interesujące wyniki autorzy publikacji [104] otrzymali również w zakresie tzw. bezwymiarowej efektywnej granicy trzech faz $\tilde{\lambda}_{TPB,eff}^V$ zdefiniowanej na jednostkę objętości. Wielkość ta zależy od stosunku promieni cząstek obu faz w kompozycie oraz od porowatości warstwy kompozytowej. Na Rys.22 przedstawiony został wykres $\tilde{\lambda}_{TPB,eff}^V$ w funkcji ułamka objętościowego materiału anody ψ_{ed} zdefiniowanego w stosunku do objętości wszystkich cząstek tworzących fazę stałą.

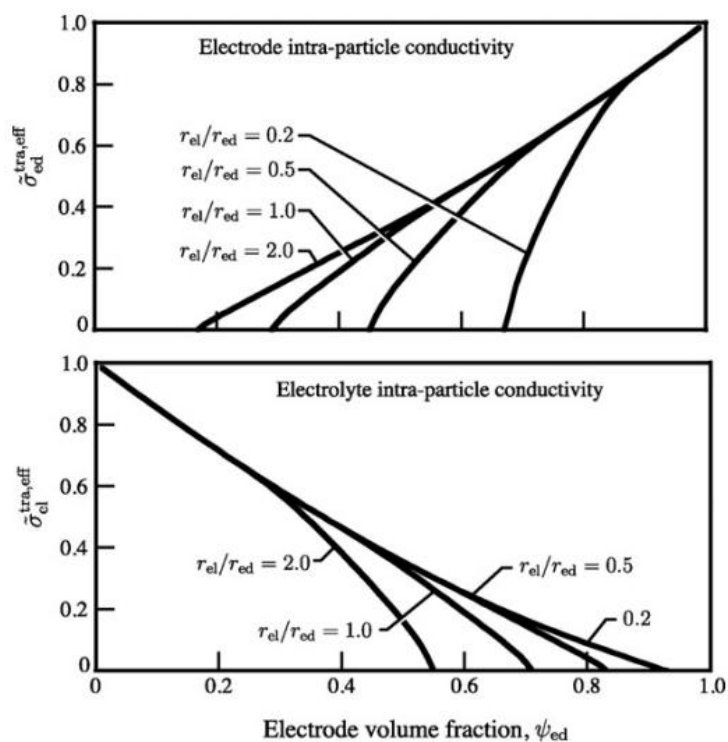


Rys.22: Bezwymiarowa efektywna długość granicy trzech faz przypadająca na jednostkę objętości ($\tilde{\lambda}_{TPB,eff}^V$) jako funkcja ułamka objętościowego materiału anody w kompozycie (ψ_{ed}) oraz stosunku długości promieni cząstek elektrolitu i anody ($\frac{r_{el}}{r_{ed}}$) [104].

Zależność ta zdefiniowana została dla kilku różnych stosunków promieni cząstek materiału anody i elektrolitu. Jak widać na Rys.22, dla cząstek o takich samych promieniach najdłuższą efektywną granicę trzech faz na jednostkę objętości można uzyskać dla kompozytu wypełnionego w 50% materiałem anodowym. Dla $\frac{r_{el}}{r_{ed}} > 1$, a więc większych cząstek elektrolitu niż anody, efektywną granicę trzech faz można uzyskać przy mniejszym niż 50% udziale objętościowym anody w kompozycie, zaś dla $\frac{r_{el}}{r_{ed}} < 1$ udział objętościowy anody musi być większy niż 50%. Kształt krzywych przedstawionych na Rys.22 wskazuje, że dla danego stosunku promieni cząstek faz tworzących kompozyt istnieje ściśle określony zakres udziału objętościowego anody w kompozycie, w którym efektywna długość granicy trzech faz w ogóle powstanie. Im granica trzech faz będzie dłuższa, tym nadpotencjały

aktywacyjne w kompozycie będą mniejsze, a więc ogniwo będzie pracowało bardziej wydajnie. Ponadto warto podkreślić, że o ile postać funkcyjna bezwymiarowej efektywnej długości granicy trzech faz $\tilde{\lambda}_{TPB,eff}^V$ jest niezależna bezpośrednio od rozmiaru cząstek (zależy od stosunku promieni), o tyle wielkość fizyczna jaką jest długość granicy trzech faz zależy odwrotnie proporcjonalnie od promienia cząstek podlegających perkolacji w kompozycie. Im cząstki są mniejsze, tym dłuższa jest granica trzech faz i w konsekwencji większa gęstość prądu uzyskana z ogniwa.

Chen i współpracownicy [104] analizują również przewodność kompozytowej warstwy funkcjonalnej w ogniwie paliwowym w oparciu o zależności wynikające z teorii perkolacji. Autorzy podają, że na efektywną przewodność kompozytu składają się przewodność wewnątrz- i międzycząsteczkowa.



Rys.23: Bezwymiarowa efektywna wewnątrzcząsteczkowa przewodność elektronowa kompozytu dwuskładnikowego ($\tilde{\sigma}_{ed}^{tra,eff}$) oraz bezwymiarowa efektywna wewnątrzcząsteczkowa przewodność jonowa ($\tilde{\sigma}_{el}^{tra,eff}$) jako funkcja ułamka objętościowego materialu anody w kompozycie (ψ_{ed}) oraz stosunku długości promieni cząstek elektrolitu i anody ($\frac{r_{el}}{r_{ed}}$) [104].

Na Rys.23 przedstawione są wykresy obrazujące zależność bezwymiarowej efektywnej wewnątrzcząsteczkowej przewodności elektronowej $\tilde{\sigma}_{ed}^{tra,eff}$ (górny wykres) i jonowej $\tilde{\sigma}_{el}^{tra,eff}$ (dolny wykres) kompozytu od ułamka objętościowego materialu anody w kompozycie. Wykresy te wskazują, że dla danego udziału objętościowego fazy anodowej w kompozycie wartości przewodności elektronowej i jonowej silnie zależą od stosunku

długości promieni cząstek obu faz. Im ziarna elektrolitu tworzące ścieżkę perkolacyjną są większe w stosunku do ziaren anody ($\frac{r_{el}}{r_{ed}} > 1$ w granicach ścieżki perkolacyjnej), tym wyższa wewnętrzcząsteczkowa przewodność elektronowa i niższa przewodność jonowa kompozytu. Identyczna tendencja według Chena i współpracowników [104] występuje w przypadku zależności bezwymiarowej efektywnej przewodności międzycząsteczkowej od ułamka objętościowego materiału anody w kompozycie. W rezultacie, wyższa niż dla elektrolitu przewodność samoistna materiału anody skutkuje wyższą przewodnością całkowitą warstwy kompozytowej. Zależności te, wynikające z modelu teoretycznego [104], są zgodne z wynikami analizy doświadczalnej przeprowadzonej przez Yu i współpracowników [117] dla kompozytów Ni-YSZ.

Jak pokazano w niniejszym rozdziale, nie istnieje model, który w sposób jednoznaczny charakteryzowałby materiały kompozytowe. Właściwości perkolacyjne materiału są bowiem złożonymi funkcjami wielu czynników, takich jak wielkość, kształt, rozmieszczenie czy objętość komponentów. Ponadto, w elektrodach dla ogniw paliwowych istotna jest również ilość oraz wielkość i geometria porów, ponieważ czynniki te wpływają na możliwość transportu gazu w materiale, co z kolei przekłada się uzyskiwane parametry elektryczne ogniwa. Współcześnie powstaje wiele prac uwzględniających liczne spośród wymienionych czynników, choć uniwersalizm ich polega zazwyczaj na określaniu wielkości bezwymiarowych, jak to np. robią Chen i współpracownicy [104], aniżeli na obliczaniu konkretnych wartości parametrów krytycznych materiału.

4.

Cel

i założenia

pracy

doktorskiej

Materiały ceramiczne o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym (MIEC) charakteryzują się dużym potencjałem wdrożeniowym. Zastosowanie zarówno MIEC jednoskładnikowych, jak również wieloskładnikowych jest aktualnym trendem rozwoju technologii elektrod w średniotemperaturowych tlenkowych ogniwach paliwowych.

Jak pokazano w części teoretycznej niniejszej pracy, komercyjnie stosowany materiał anodowy w postaci cermetu niklowego Ni-YSZ posiada wiele ograniczeń wpływających na skracanie czasu pracy systemu SOFC oraz utrudniających zastosowanie tych ogniw w energetyce rozproszonej. Alternatywę dla Ni-YSZ mogą stanowić kompozyty składające się z fazy przewodzącej elektronowo (np. tytanianu strontu domieszkowanego niobem) oraz fazy przewodzącej jonowo (np. YSZ, CeO_2), które mogą zostać zastosowane jako anoda lub jako warstwa funkcjonalna między anodą a elektrolitem. Dzięki zastosowaniu materiału kompozytowego zamiast jednoskładnikowej anody o strukturze perowskitu można rozwiązać jedne z fundamentalnych problemów tego typu anod: brak składowej jonowej przewodnictwa, niewielka długość granicy trzech faz oraz niedopasowanie pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej do materiału elektrolitu. Nieliczne doniesienia literaturowe z tej tematyki wskazują na bardzo ciekawe właściwości tego typu związków, jednakże wciąż pozostawiają wiele niewyjaśnionych kwestii. Bardzo ważnym, a często pomijanym zagadnieniem, jest kwestia reakcji między fazami kompozytu zachodzących w warunkach przygotowania i pracy ogniwa paliwowego. Zwłaszcza wiele niejasności pojawia się w literaturze w odniesieniu do materiałów kompozytowych zawierających tlenek ceru jako fazę przewodzącą jonowo. Ponadto, bardzo interesującym zagadnieniem jest możliwość zastosowania teorii perkolacji w celu właściwości elektrycznych i strukturalnych kompozytów o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym. W bazach czasopism naukowych można znaleźć liczne prace teoretyczne z tej tematyki, ale brak jest bezpośredniego porównania podstawowych parametrów (takich jak przewodność) wyznaczonych z symulacji z danymi doświadczalnymi dla anod kompozytowych innych niż Ni-YSZ.

Celem niniejszej pracy doktorskiej jest wytworzenie i zbadanie właściwości ceramicznych kompozytów na bazie tytanianu strontu, charakteryzujących się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym. Konieczne jest określenie optymalnego składu i warunków preparatyki pozwalających uzyskać materiał o odpowiednich właściwościach strukturalnych i przewodności elektrycznej wynoszącej co najmniej 1 Scm^{-1} pozwalających na zastosowanie go jako anody lub

jako warstwy funkcjonalnej między anodą a elektrolitem w tlenkowym ogniwie paliwowym.

W oparciu o zaprezentowany stan wiedzy sformułowano następujące **tezy pracy doktorskiej**:

1. Możliwe jest wytworzenie materiałów kompozytowych o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym składających się z $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ (przewodnik elektronowy) oraz YSZ lub CeO_2 (przewodniki jonowe) charakteryzujących się właściwościami strukturalnymi i elektrycznymi wystarczającymi do zastosowań w tlenkowych ogniwach paliwowych.
2. Zastosowanie w/w kompozytów jako anody może prowadzić do poprawy parametrów pracy tlenkowego ogniwa paliwowego w stosunku do ogniwa z anodą jednofazową $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$.
3. Odpowiednia modyfikacja struktury powierzchniowej anody kompozytowej na bazie tytanianu strontu w drodze nasączenia związkami aktywnymi katalitycznie dla procesu elektrochemicznego utleniania wodoru (np. niklem) może prowadzić do dalszej poprawy parametrów pracy ogniwa paliwowego.

W celu wykazania założonych tez przeprowadzono prace badawcze, których wyniki opisano w dalszej części niniejszej rozprawy doktorskiej:

- W rozdziale 5.1. przedstawiono warunki preparatyki materiałów kompozytowych STNb2-YSZ oraz STNb2- CeO_2 .
- W rozdziale 5.2. opisano metody badania właściwości strukturalnych i transportowych wytworzonych kompozytów.
- W rozdziale 5.3 opisano uzyskane wyniki badań:
 - Rozdział 5.3.1. – Analiza dyfrakcyjna kompozytów w różnych temperaturach i warunkach ciśnienia parcjalego tlenu. Zbadano również stabilność chemiczną tlenku ceru w warunkach redukujących w wysokich temperaturach.
 - Rozdział 5.3.2. - Analiza mikrostruktury materiałów kompozytowych zarówno w postaci próbek objętościowych jak i anod w ogniwie SOFC. Zbadano i opisano efekt dyfuzji pierwiastków między wytworzoną anodą kompozytową oraz elektrolitem YSZ.

- Rozdział 5.3.3. - Analiza właściwości transportowych wytworzonych kompozytów zarówno w postaci próbek objętościowych jak i warstw porowatych na podłożu YSZ.
- Rozdział 5.3.4. - Analiza właściwości ogniw paliwowych z wykorzystaniem kompozytów. Wyznaczono charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wartości składowych rezystancji ogniw pracujących w temperaturze 800°C.
- Rozdział 5.3.5. - Zastosowanie wybranych teoretycznych modeli z teorii perkolacji w celu wyznaczenia przewodności badanych kompozytów dla różnych składów i w różnych temperaturach.
- W rozdziale 5.4. zaprezentowano sposoby modyfikacji właściwości kompozytów na bazie tytanianu strontu z tlenkami przewodzącymi jonowo, kładąc szczególny nacisk na zbadanie właściwości tlenkowych ogniw paliwowych ze zmodyfikowaną anodą.
 - Rozdział 5.4.1. – Zastosowanie związków na bazie niestechiometrycznego tytanianu strontu
 - Rozdział 5.4.2. – Ocena wpływu nasączenia anody 70STNb2-30YSZ niklem

5. Część doświadczalna

5.1. Preparatyka materiałów

5.1.1. Materiał anodowy $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$

Jednym ze składników wytworzonych kompozytów był tytanian strontu domieszkowany w 2% molowych niobem (oznaczany w późniejszej części pracy jako STNb2). Materiał ten został wybrany na podstawie wcześniejszych badań zespołu, którego autorka niniejszej rozprawy jest członkiem. Rezultaty prowadzonych prac opublikowane w artykule [2] wykazały, że $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ jest materiałem charakteryzującym się najwyższą w porównaniu z innymi przebadanymi składami przewodnością elektryczną oraz stabilnością mechaniczną i chemiczną w warunkach pracy ogniwa SOFC. W celu zoptymalizowania właściwości elektrycznych $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ przeprowadzono dodatkowe badania wpływu niestechiometrii w podsięci strontu na właściwości związków typu $\text{Sr}_y\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ (gdzie $0,9 \leq y \leq 1,1$). Wszystkie materiały zostały przygotowane metodą syntezy w fazie stałej zgodnie z ogólną reakcją:



(odchylenie od stechiometrii tlenu w tego typu materiałach mieści się w przedziale $0 \leq \delta \leq 0,15$ [43]).

W tym celu odważono substraty proszkowe: SrCO_3 (Sigma Aldrich, czystość: 99,9%, $\mu=147,63 \text{ g mol}^{-1}$), TiO_2 (Sigma Aldrich, czystość: $\geq 99\%$, $\mu=79,9 \text{ g mol}^{-1}$), Nb_2O_5 (Fluka, czystość: $\geq 99,9\%$, $\mu=265,81 \text{ g mol}^{-1}$) dobrane w odpowiednich stosunkach molowych, które następnie zostały zmielone z dodatkiem etanolu w planetarnym młynie kulowym firmy Fritsch (Fritsch 7 Pulverisette) pracującym z częstotliwością obrotową 300 obr/min przez 12h przy użyciu kulek ZrO_2 o średnicy $\varnothing=3\text{mm}$. Tak przygotowany materiał proszkowy formowano i prasowano w prasie hydraulicznej pod ciśnieniem ok. 280 MPa. Uformowane w ten sposób próbki o wymiarach $10 \times 17 \times 4 \text{ mm}^3$ poddano dekompozycji w piecu komorowym w powietrzu przez 12 godzin w temperaturze 1200°C , przy szybkości grzania i chłodzenia $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Po ochłodzeniu próbki ponownie mielono (w młynie kulowym przez 12h z częstotliwością obrotową 300 obr/min) i prasowano pod ciśnieniem 560 MPa. W dalszej kolejności materiał umieszczono w piecu komorowym i poddano procesowi spiekania w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 12h, przy szybkości grzania i chłodzenia $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Tak wytworzone próbki objętościowe ponownie zmielono w młynie kulowym w celu uzyskania drobnoziarnistego proszku. W celu zapewnienia odpowiedniej porowatości próbek proszek $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ był mieszany z sadzą (2-10% wagowych), ściskany w formie pastylek o średnicy $\varnothing=12,6 \text{ mm}$ i grubości $d=6 \text{ mm}$ pod ciśnieniem 10

MPa i poddawany spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 12h, przy szybkości grzania i chłodzenia 1°C/min.

Po procesie syntezy w powietrzu, w celu poprawy własności elektrycznych, prowadzona była redukcja próbek w atmosferze suchego wodoru w temperaturze 1400°C przez 10h przy szybkości grzania i chłodzenia 3°C/min.

Zarówno parametry syntezy w powietrzu jak i redukcji były wybrane na podstawie wcześniejszych badań zespołu. Pozwalają one uzyskać materiał o właściwościach strukturalnych i elektrycznych wystarczających do zastosowań w tlenkowych ogniwach paliwowych.

5.1.2. Materiały kompozytowe $x\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3-(100-x)\text{YSZ}$ oraz $x\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3-(100-x)\text{CeO}_2$

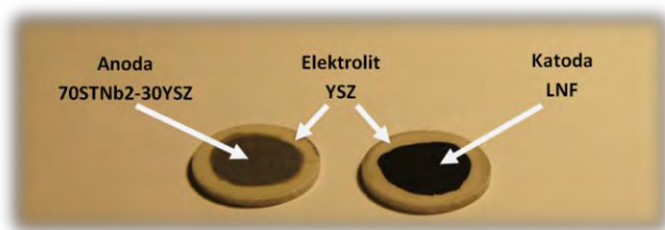
W celu uzyskania materiału kompozytowego jeden ze składników - tytanian strontu domieszkowany niobem (STNb2) po syntezie w powietrzu mieszany był w odpowiednich stosunkach wagowych z fazą przewodzącą jonowo: YSZ (tlenek cyrkonu stabilizowany w 8% molowych tlenkiem itru, Daiichi Kigenso HSY-8, $\geq 99,5\%$, $\mu=349,03 \text{ g mol}^{-1}$) lub CeO_2 (Fluka, czystość: $\geq 99\%$, $\mu=172,12 \text{ g mol}^{-1}$). W niniejszej rozprawie opisane zostaną rezultaty uzyskane dla kompozytów $x\text{STNb2}-(100-x)\text{YSZ}$ oraz $x\text{STNb2}-(100-x)\text{CeO}_2$, gdzie $x(=50,70,85)$ oznacza procent wagowy fazy STNb2 w kompozycie. Wartości te odpowiadają następującym procentom objętościowym fazy STNb2: 54, 73 i 87% w przypadku kompozytów z YSZ oraz 58, 77 i 89% w przypadku kompozytów z CeO_2 .

Po odważeniu odpowiedniej ilości substratów proszkowych były one mieszane ze sobą z dodatkiem etanolu w młynie kulowym przez 12h z częstotliwością 300 obr/min. Zaobserwowano, że mielenie w młynie kulowym jest znacznie lepsze niż tradycyjne mielenie w moździerzu. Mielenie w młynie kulowym pozwala uniknąć aglomeracji faz w kompozycie, a tym samym zwiększyć prawdopodobieństwo powstania ścieżki perkolacyjnej dla nośników ładunku. Po zmieleniu proszek był prasowany w matrycy cylindrycznej pod ciśnieniem ok. 400 MPa. W rezultacie uzyskiwano cylindryczne próbki kompozytowe o średniej grubości 1-1,5 mm. Następnie, w celu zwiększenia przewodności elektrycznej materiału próbki były redukowane w atmosferze wodoru w zakresie temperatur od 1200 do 1400°C przez 10h przy szybkości grzania i chłodzenia 3°C/min. Zbadano również wpływ wstępnego spiekania na właściwości materiałów kompozytowych. W tym celu końcowy proces redukcji był poprzedzony etapem wstępnego spiekania w powietrzu w temperaturze

1400°C przez 3h. W związku z tym, że redukcja próbek w temperaturze niższej niż 1200°C nie pozwoliła uzyskać próbek stabilnych mechanicznie i charakteryzujących się przewodnością elektryczną wystarczającą do zastosowań materiału w ogniwach paliwowych, nie kontynuowano dalszych badań nad związkami redukowanymi w tym zakresie temperatur.

Oprócz kompozytów w postaci próbek objętościowych w niniejszej pracy wytworzone zostały również warstwy kompozytowe osadzone na podłożu YSZ, stanowiące tzw. półogniwa SOFC. W tym celu proszek kompozytowy mieszany był z sadzą w 5% wagowych, aby zapewnić porowatość warstwy, a następnie z organicznym lepiszczem (ESL403) w stosunku wagowym 2:1 (masa proszku : masa lepiszcza). Po ucieraniu w moździerz agatowy przez ok. 0,5h pasta była osadzana na spieczonym ceramicznym podłożu YSZ. Wykorzystywano zarówno podłoża w postaci pastylek YSZ z proszku Tosoh (grubość ok. 0,8 mm) jak również cienkie folie YSZ z firmy ENrG Incorporated (grubość ok. 150µm). Następnie tak przygotowane półogniwo było wypiekane w powietrzu w temperaturze 700°C przez 3h w celu wypalenia organicznego lepiszcza, a następnie redukowane w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h. Średnia grubość uzyskanych warstw kompozytowych wynosiła ok. 50µm. W niektórych próbkach materiał kompozytowy był również nakładany jako warstwa funkcjonalna między anodą a elektrolitem. Wybrane spośród wytworzonych półogniw były dodatkowo modyfikowane w celu zwiększenia aktywności katalitycznej reakcji elektrochemicznego utleniania paliwa na anodzie. W tym celu zredukowana warstwa anodowa była nasączana 0,1M roztworem azotanu niklu w alkoholu etylowym i suszona w temperaturze 100°C.

Ostatnim etapem wytworzenia kompletnego ogniwa do badań parametrów elektrycznych było naniesienie po przeciwnej stronie elektrolitu katody $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_3$ (LNF) w postaci pasty, której wypiekanie następowało już w trakcie pomiarów parametrów elektrycznych ogniwa. Przykładowe zdjęcie obu stron kompletnego ogniwa paliwowego z anodą w postaci kompozytu 70STNb2-30YSZ o grubości ok. 50 µm, elektrolitem YSZ o grubości 0,8 mm oraz katodą LNF o grubości ok. 50 µm zostało przedstawione na Rys.24.



Rys.24: Przykładowe zdjęcie wytworzonego ogniwa z anodą kompozytową 70STNb2-30YSZ i katodą LNF na elemencie nośnym w postaci elektrolitu YSZ.

5.2. Metody badawcze

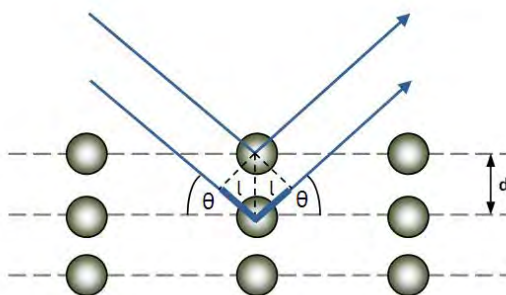
W niniejszym rozdziale przedstawiona zostanie krótka charakterystyka metod badawczych wykorzystywanych w pracy doktorskiej, ze szczególnym uwzględnieniem warunków oraz parametrów prowadzonych pomiarów.

5.2.1. Dyfraktometria rentgenowska (XRD)

Dyfraktometria rentgenowska (ang. *X-Ray Diffraction*, XRD) jest metodą służącą głównie do analizy składu fazowego i struktury krystalicznej badanych materiałów. Podstawę teoretyczną metody stanowi prawo Braggów-Wulfa, zgodnie z którym *promienie odbite od kolejnych płaszczyzn sieciowych ulegają interferencyjnemu wzmocnieniu wtedy, gdy różnica dróg optycznych (zgodnie z Rys.25: $2l=2d\sin\Theta$) promieni odbitych od dowolnych dwóch równoległych do siebie płaszczyzn sieciowych jest równa całkowitej wielokrotności długości fali promieni:*

$$n\lambda = 2d\sin\Theta \quad (44)$$

gdzie: $n=1,2,3,4\dots$ (rząd refleksu dyfrakcyjnego), λ – długość fali, d – odległość między kolejnymi płaszczyznami hkl, Θ – kąt padania wiązki na próbkę



Rys.25: Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na atomach w sieci krystalicznej

Do analizy wytworzonych próbek używano dyfraktometru X'pert Pro MPD firmy Phillips, wyposażonego w lampę z anodą miedziową emitującą promieniowanie rentgenowskie $K\alpha$ o długości fali $\lambda=1,542 \text{ \AA}$, goniometr Θ - Θ (PW3050/60) oraz detektor proporcjonalny (PW3011/20). Uzyskane dyfraktogramy były analizowane w oparciu o bazę danych krystalograficznych ICDD PDF-2 Database Release 1998, ISSN 1084-3116. Analiza Rietvelda prowadzona była za pomocą programu LHPM1 (April 11, 1988; R.J. Hill and C.J. Howard, X'Pert Plus, © 1999 Philips 404 Electronics N.V). Kształt refleksów dyfrakcyjnych opisano za pomocą funkcji kształtu pseudo-Voigta. Jako parametrów odniesienia użyto danych strukturalnych dla SrTiO_3 (grupa przestrzenna Pm-3m) [118],

TiO₂ (grupa przestrzenna P42/mnm) [119], Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2} (grupa przestrzenna P42/nmc) [120], CeO₂ (grupa przestrzenna Fm-3m) [121], Ce₂O₃ (grupa przestrzenna P-3m1) [122].

5.2.2. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i mikroanaliza rentgenowska (EDX)

Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) jest metodą obrazowania mikrostruktury materiałów z rozdzielczością nawet do kilku nm. Źródłem informacji są liczne zjawiska towarzyszące bombardowaniu próbki przez przyspieszone w polu elektrycznym elektrony, wyemitowane z odpowiedniego działu (termoemisyjnego lub z emisją polową). Przykładowo, elektrony wyrzucone z powłok atomowych badanego materiału pod wpływem zderzeń niesprężystych z wiązką elektronów pierwotnych są wylapywane przez detektor elektronów wtórnych (ang. *Secondary Electrons*, SE), zaś elektrony pierwotne (z wiązki elektronów bombardujących), które uległy sprężystemu odbiciu od jąder atomów w próbce są wylapywane przez detektor elektronów wstecznie rozproszonych (ang. *Backscattered Electrons*, BSE). Sygnały uzyskane z detektorów są następnie przetwarzane na obraz topograficzny próbki. Z kolei jakościowa i ilościowa analiza chemiczna badanego materiału prowadzona jest przez tzw. mikroanalizator rentgenowski EDX (ang. *Energy Dispersive X-ray Analysis*, EDX) stanowiący przystawkę do mikroskopu SEM.

Analiza wytworzonych próbek prowadzona była za pomocą skaningowych mikroskopów elektronowych Zeiss EVO-40, Philips-FEI XL 30 ESEM oraz Hitachi TM 3000 wyposażonych w włókna wolframowe oraz mikroskopu Zeiss Merlin FE-SEM wyposażonego w działu elektronowe z termiczną emisją polową. Obrazy były generowane przy użyciu detektorów SE i BSE. W celu zapewnienia odpowiedniej jakości zdjęć powierzchnie próbek nieprzewodzących były próżniowo nasycone warstwą przewodzącą Au/Pd o grubości ok. 5 nm. Analiza EDX prowadzona była wzdłuż zadanej linii oraz na wybranym fragmencie powierzchni próbki za pomocą spektrometru EDS BRUKER AXS Quantax 200 przy napięciu przyspieszającym 20 kV.

5.2.3. Mikroskopia sił atomowych (AFM)

Mikroskopia sił atomowych (ang. *Atomic Force Microscopy*, AFM) umożliwia obrazowanie powierzchni w tzw. rozdzielczości atomowej dzięki wykorzystaniu krótko- i

długozasięgowych oddziaływań między atomami ostrza dźwigni mikroskopu i badanej próbki. Istnieją trzy tryby pracy mikroskopu: kontaktowy, bezkontaktowy i kontaktu przerywanego. W niniejszej pracy wykorzystywano mikroskopy Nanosurf 2 firmy Easy Scan oraz NTegra Aura firmy NT-MDT. W obu mikroskopach wykorzystywano kontaktowy tryb pracy.

5.2.4. Metoda Archimedesesa wyznaczania gęstości materiałów

Pomiar gęstości badanych materiałów wykonywany był w oparciu o prawo Archimedesesa. W tym celu za pomocą przystawki do wagi firmy Radwag przeprowadzano trzykrotny pomiar masy próbki: masa próbki suchej, masa próbki zwilżonej cieczą i masa próbki zanurzonej w cieczy. Cieczą wykorzystywaną w trakcie pomiarów była nafta techniczna o znanej gęstości $\rho_n=0,777$ [gcm⁻³]. Całkowite zwilżenie porów przez naftę uzyskano poprzez odpompowanie powietrza z próbki umieszczonej w komorze ekssykatora podłączonego do pompy próżniowej.

Gęstość materiału wyznaczona została z zależności [123]:

$$\rho = \frac{m_{sucha}}{m_{zwilżona} - m_{mokra}} \rho_{nafty} \quad (45)$$

gdzie: m_{sucha} – masa suchej próbki, $m_{zwilżona}$ – masa próbki nasączonej naftą, m_{mokra} – masa próbki zanurzonej w nafcie, ρ_{nafty} – gęstość nafty.

Uzyskane wyniki pozwoliły na obliczenie porowatości materiału:

- a) Porowatość całkowita [123]:

$$P_c = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{teor}}\right) \cdot 100\% \quad (46)$$

gdzie: ρ – gęstość materiału wyznaczona doświadczalnie, ρ_{teor} – gęstość teoretyczna materiału

- b) Porowatość otwarta [123]:

$$P_o = \frac{m_{zwilżona} - m_{sucha}}{m_{zwilżona} - m_{mokra}} \cdot 100\% \quad (47)$$

gdzie: m_{sucha} – masa suchej próbki, $m_{zwilżona}$ – masa próbki nasączonej naftą, m_{mokra} – masa próbki zanurzonej w nafcie

- c) Porowatość zamknięta [123]:

$$P_z = P_c - P_o \quad (48)$$

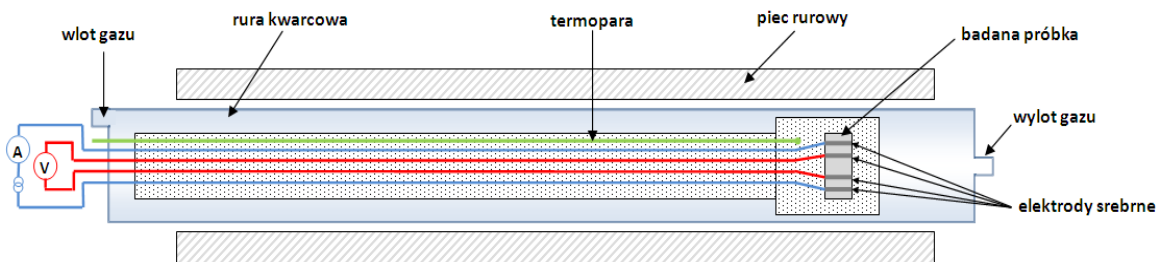
gdzie: P_c – porowatość całkowita, P_o – porowatość otwarta

5.2.5. Metoda czteropunktowa pomiaru rezystancji elektrycznej

Metoda czteropunktowa (ang. *4-wire method; Kelvin method*) służy do badania rezystancji elektrycznej zadanego materiału z pominięciem rezystancji przewodów i kontaktów elektrycznych, co jest niezwykle istotne przy badaniach próbek o małej rezystancji właściwej. W tym celu do próbki przyłącza się dwie pary elektrod: zewnętrzne (tzw. prądowe), przez które przepływa prąd o zdefiniowanym natężeniu oraz wewnętrzne (tzw. napięciowe), pomiędzy którymi mierzony jest spadek napięcia. W oparciu o prawo Ohma oraz znane wymiary próbki można obliczyć rezystancję (ρ) lub przewodność elektryczną (σ) materiału, które są wielkościami niezależnymi od geometrii próbki:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R S} \quad [Sm^{-1}] \quad (49)$$

Do badań wytworzonych próbek wykorzystywano układ, którego schemat został przedstawiony na Rys.26:



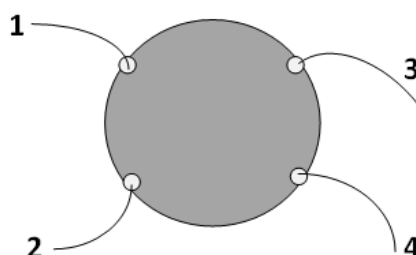
Rys.26: Schemat komory pomiarowej do badań przewodności właściwej metodą czteropunktową

Na prostopadłościenną próbkę naporowywane były srebrne elektrody paskowe, do których za pomocą pasty ze srebra koloidalnego (ESL 9907) przyklejano wyprowadzenia przewodów prądowych i napięciowych. Pomiary prowadzone były automatycznie za pomocą miernika HP 34970A w atmosferze wodoru z 3% dodatkiem H_2O w zakresie temperatur 20-900°C z tempem grzania i chłodzenia wynoszącym 5°C/min. Stwierdzono, że tempo to jest odpowiednie do uzyskania przez próbki stanu równowagi termicznej, gdyż rezultaty uzyskane w pomiarze ciągłym są zgodne z pomiarami punktowymi, gdzie materiał przed pomiarem był utrzymywany w danych warunkach przez 0,5h.

5.2.6. Metoda van der Pauw pomiaru rezystancji elektrycznej

Metoda van der Pauw służy do pomiaru rezystancji (przewodności) elektrycznej materiałów o nieznanym kształcie. Konieczna jest jedynie znajomość grubości próbki oraz

założenie, że grubość ta jest w miarę równomierna w całym badanym elemencie. Przygotowanie układu do pomiaru polega na przyklejeniu czterech przewodów na krawędziach próbki, jak to wskazuje Rys.27:



Rys.27: Ideowy przykład podłączenia przewodów pomiarowych do próbki w metodzie van der Pauw.

Następnie przez dwa z kontaktów przepuszcza się prąd o znanym natężeniu, a pomiędzy dwoma pozostałymi mierzymy spadek napięcia. W dalszej kolejności pomiar się powtarza, ale dla innych par kontaktów. W rezultacie otrzymuje się wartości pozwalające na obliczenie dwóch rezystancji:

$$R_A = \frac{U_{34}}{I_{12}} \quad \text{oraz} \quad R_B = \frac{U_{24}}{I_{13}} \quad (50)$$

Rezystancje te (R_A i R_B) uwzględnia się we wzorze na przewodność elektryczną próbki:

$$\sigma = \frac{2 \ln 2}{\pi d (R_A + R_B) f\left(\frac{R_A}{R_B}\right)} \quad (51)$$

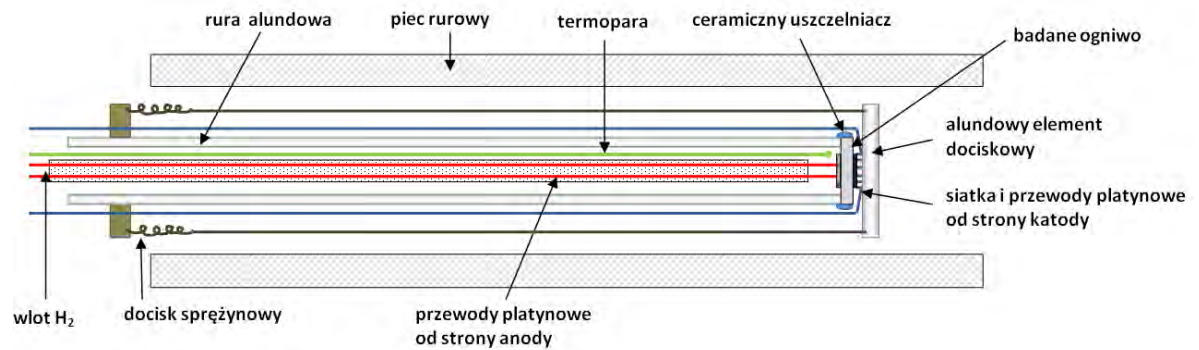
gdzie d jest grubością badanej próbki, a $f\left(\frac{R_A}{R_B}\right)$ jest wartością funkcji korelującej obliczaną ze wzoru:

$$f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) \approx 1 - \left[\frac{(R_A - R_B)}{(R_A + R_B)}\right]^2 \frac{\ln 2}{2} - \left[\frac{(R_A - R_B)}{(R_A + R_B)}\right]^4 \left\{ \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right\} \quad (52)$$

W prowadzonych badaniach metoda van der Pauw była wykorzystywana do pomiaru przewodności elektrycznej warstw kompozytów osadzonych na podłożu z wypieczonego YSZ. Elektrody były wykonane z pasty ze srebra koloidalnego (ESL 9907, ElectroScience) z wyprowadzeniami przewodów w postaci złotego drucika. Pomiary były wykonywane ręcznie przy użyciu zasilacza Matrix MPS-300SL-3, pikoamperomierza Keithley 6485 oraz miernika napięcia HP34401A w trakcie grzania i chłodzenia co 50°C. Badania prowadzone były w atmosferze w wodoru z dodatkiem 3% pary wodnej. W celu uzyskania stanu równowagi termicznej próbka była utrzymywana w danych warunkach przez 0,5h.

5.2.7. Metoda wyznaczania parametrów elektrycznych pracującego ogniwa

Badanie właściwości elektrycznych ogniw paliwowych prowadzone było stałoprądowo poprzez wyznaczanie wykresów prądowo-napięciowych (I-V) oraz zmiennoprądowo poprzez określanie charakterystyk impedancyjnych (IS). W tym celu ogniwo na elemencie nośnym w postaci grubego podłoża elektrolitowego (ok. 0,8 mm) było umieszczane w komorze pomiarowej, której schemat przedstawia Rys.28:



Rys.28: Schemat komory pomiarowej do badań parametrów elektrycznych ogniwa paliwowego

Ogniwo osadzone na otwartym końcu rurki alundowej dociskane było do niej mechanicznie za pomocą naciągu sprężynowego. Ponadto szczelność na krawędzi rurki i ogniwa zapewniał ceramiczny uszczelniacz (ESL 4460, ElectroScience), który był wypiekany w atmosferze powietrza w temperaturze 800°C. Kontakt elektryczny od strony anody zapewniały przewody platynowe przyklejone do próbki za pomocą srebra koloidalnego (ESL 9907, ElectroScience), zaś od strony katody siatka platynowa dociskana do katody mechanicznie połączona z miernikiem za pomocą przewodów platynowych. Tak przygotowane ogniwo wkładano do pieca rurowego o regulowanym tempie grzania i chłodzenia. Od strony katody do ogniwa doprowadzany był tlen z powietrza, zaś od strony anody wodór z generatora LNI Schmidlin przepuszczany przez bąblownicę z wodą (ciśnienie $p(\text{O}_2)=4,183 \cdot 10^{-22}$ atm - obliczone w programie Factsage).

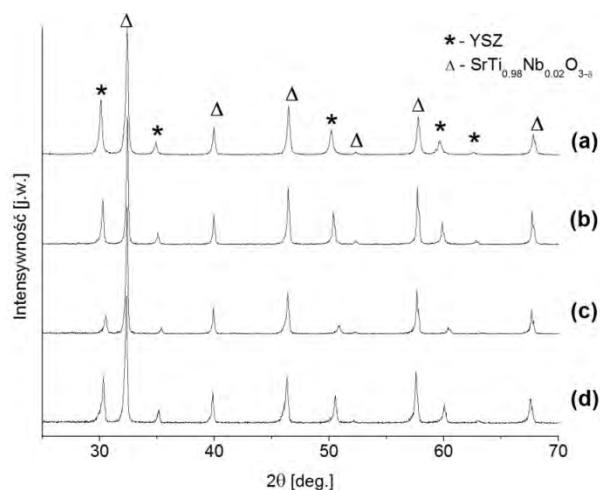
Komora pomiarowa połączona była z potencjostatem galwanostatem Solartron 1287 sprzężonym z miernikiem impedancji Solartron 1260. Pomiar impedancyjny był prowadzony w zakresie częstotliwości od 300 kHz do 0,1 Hz przy potencjale 0,7 V i amplitudzie sygnału równej 10 mV. Charakterystyki prądowo-napięciowe wykresowano w trybie potencjostatycznym w zakresie od OCV do 0,5 V przy szybkości zmian napięcia równej 10 mVs⁻¹.

5.3. Wyniki badań i dyskusja właściwości kompozytów STNb2-YSZ oraz STNb2-CeO₂

W rozdziale tym zaprezentowane zostaną wyniki badań strukturalnych i elektrycznych kompozytów STNb2-YSZ oraz STNb2-CeO₂ uzyskanych tradycyjną metodą mieszania substratów proszkowych. Przedstawione zostaną również wyniki badania ogniw paliwowych, w których wybrane kompozyty zastosowane zostały jako materiał anodowy. Znaczna część diskutowanych rezultatów badań została opublikowana w trzech publikacjach z listy czasopism JCR [124-126].

5.3.1. Analiza dyfrakcyjna badanych kompozytów

Wytworzone w ramach pracy doktorskiej próbki kompozytów w formie proszku zostały przebadane metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Przykładowe wyniki badań w postaci dyfraktogramów rentgenowskich uzyskanych dla kompozytów o składzie 70STNb2-30YSZ przedstawia Rys.29.



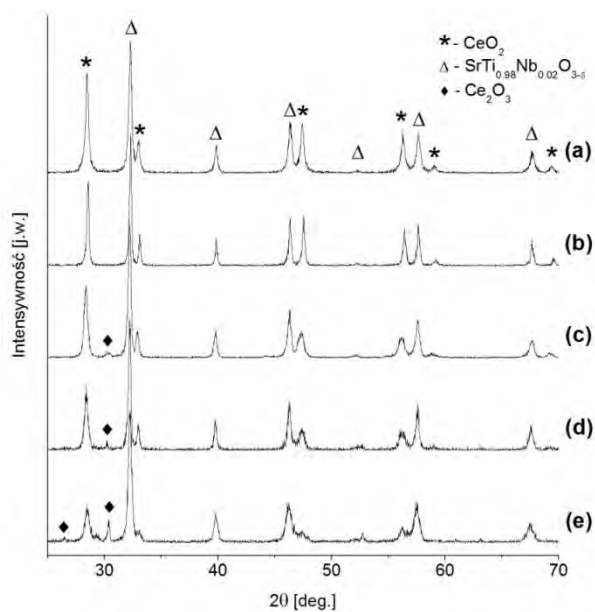
Rys.29: Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytu 70STNb2-30YSZ:

- (a) przed obróbką termiczną,
- (b) po redukcji w wodorze w temp. 1300°C przez 10h,
- (c) po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h,
- (d) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h.

Na dyfraktogramie kompozytu przed obróbką termiczną (Rys.29a) występują jedynie refleksy, które można przyporządkować do faz YSZ oraz SrTi_{0,98}Nb_{0,02}O_{3,δ}. Widać również, że bez względu na późniejszą obróbkę termiczną (spiekanie, redukcja w różnych warunkach temperaturowych – Rys.29b-29d) pomiędzy składnikami kompozytu nie zachodzą reakcje skutkujące powstaniem nowych faz krystalicznych, które byłyby wykrywalne metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Analogiczne obserwacje zostały

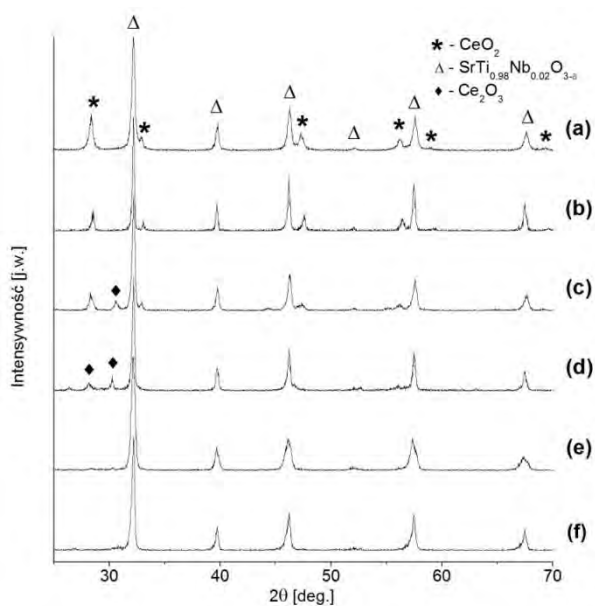
poczynione dla pozostałych składów kompozytów zawierających YSZ jako składnik przewodzący jonowo. Są one zbieżne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi [63,65], zgodnie z którymi w kompozytach na bazie tytanianu strontu i tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru nie dochodzi do reakcji między komponentami, nawet po wygrzewaniu w temperaturze 1500°C.

Odmienne wnioski wynikają natomiast z analizy dyfraktogramów rentgenowskich otrzymanych dla kompozytów zawierających składnik przewodzący jonowo w postaci tlenku ceru (CeO_2). Na Rys.30 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie kompozytu o składzie 70STNb2-30 CeO_2 , zaś na Rys.31 kompozytu o składzie 85STNb2-15 CeO_2 . Z analizy kompozytów w postaci proszków przed obróbką termiczną (Rys.30a i Rys.31a) wynika, że w dyfraktogramach rentgenowskich obu składów występują jedynie refleksy, które mogą być przyporządkowane fazom $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3,\delta}$ oraz CeO_2 . Dyfraktogramy nie ulegają również zmianie po spiekaniu próbek w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h (Rys.30b oraz 31b), co sugeruje, że wysokotemperaturowa obróbka kompozytu zawierającego tlenek ceru w atmosferze powietrza nie wywołuje reakcji między komponentami. Ciekawe obserwacje można natomiast poczynić w odniesieniu do próbek wystawionych na działanie atmosfery redukującej w podwyższonej temperaturze. Zauważono, że w dyfraktogramach rentgenowskich kompozytów z tlenkiem ceru zredukowanych w wodorze w temperaturze 1200°C (Rys.30c i 31c) refleksy pochodzące od fazy CeO_2 charakteryzują się zdecydowanie mniejszą intensywnością, a ponadto widoczne są dodatkowe refleksy zidentyfikowane jako Ce_2O_3 . Podobne dyfraktogramy uzyskujemy również wówczas, gdy próbki kompozytów zostały wcześniej spieczone w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h (Rys.30d i 31d), a dopiero potem zredukowane w wodorze w temperaturze 1200°C przez 10h. Obserwacje te wskazują na stopniowy proces zmiany stopnia utlenienia ceru z Ce^{4+} na Ce^{3+} . W przypadku kompozytów 70STNb2-30 CeO_2 , im wyższa jest temperatura redukcji materiału w wodorze, tym większa ilość ceru zmienia swój stopień utlenienia z Ce^{4+} na Ce^{3+} . Jak wskazują wyniki uzyskane dla próbek zredukowanych w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h, bez względu na wcześniejsze spiekanie w powietrzu, intensywność refleksów pochodzących od CeO_2 jest bardzo niewielka, natomiast wyraźna jest obecność refleksów pochodzących od Ce_2O_3 (Rys.30e).



Rys.30: Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytu 70STNb2-30CeO₂:

- (a) przed obróbką termiczną,
- (b) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h,
- (c) po redukcji w wodorze w temp. 1200°C przez 10h,
- (d) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1200°C przez 10h,
- (e) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h.



Rys.31: Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytu 85STNb2-15CeO₂:

- (a) przed obróbką termiczną,
- (b) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h,
- (c) po redukcji w wodorze w temp. 1200°C przez 10h,
- (d) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1200°C przez 10h,
- (e) po redukcji w wodorze H₂ w temp. 1400°C przez 10h,
- (f) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h.

Obserwacje te można potwierdzić również ilościowo metodą analizy Rietvelda dyfraktogramów rentgenowskich, której wyniki przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4: Parametry komórek elementarnych oraz udział faz w kompozytach 70STNb2-30CeO₂ po obróbce w różnych atmosferach (utleniającej i redukującej) i w różnych temperaturach.

Warunki	Faza	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Udział wagowy [%]
1400°C 3h powietrze	CeO ₂	5.3989(1)	5.3989(1)	5.3989(1)	28
	SrTiO ₃	3.91032(8)	3.91032(8)	3.91032(8)	72
1400°C 3h powietrze; 1200°C 10h H ₂	CeO ₂	5.4160(2)	5.4160(2)	5.4160(2)	22
	Ce ₂ O ₃	3.8855(2)	3.8855(2)	6.078(1)	3
	SrTiO ₃	3.9147(1)	3.9147(1)	3.9147(1)	75
1400°C 3h powietrze; 1400°C 10h H ₂	CeO ₂	5.4251(4)	5.4251(4)	5.4251(4)	14
	Ce ₂ O ₃	3.8837(1)	3.8837(1)	6.0816(4)	10
	SrTiO ₃	3.9206(1)	3.9206(1)	3.9206(1)	76

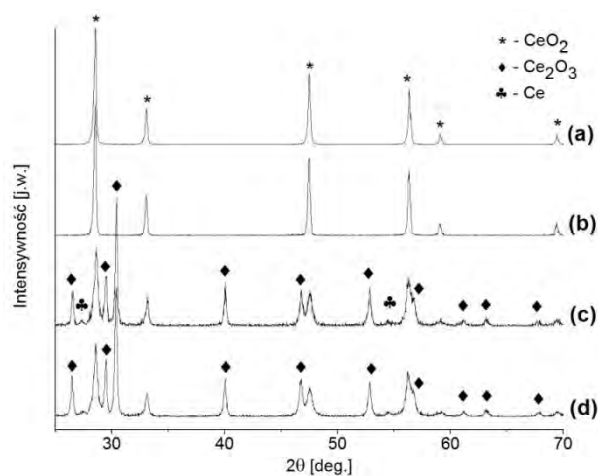
Dla próbki spieczonej w powietrzu udział wagowy faz CeO₂ oraz SrTiO₃ w kompozycie (28:72) jest bardzo zbliżony do wartości założonych podczas mieszania proszków (30:70). Jednak w miarę wzrostu temperatury redukcji maleje udział fazy CeO₂ w stosunku do SrTiO₃ (22:75 dla próbek redukowanych w temperaturze 1200°C oraz 14:76 po redukcji w temperaturze 1400°C). Wzrasta natomiast względny udział masowy fazy Ce₂O₃ do SrTiO₃ (3:75 dla próbek redukowanych w temperaturze 1200°C oraz 10:76 po redukcji w temperaturze 1400°C).

Interesujące są również wartości parametrów komórek elementarnych poszczególnych faz kompozytu przedstawione w Tabeli 4. Wynika z nich, że na skutek redukcji w coraz to wyższej temperaturze następuje zwiększenie rozmiarów komórek elementarnych tych faz. W przypadku SrTiO₃ rozszerzanie się komórki pod wpływem redukcji wynika ze wzrostu promienia jonowego tytanu na skutek zmiany stopnia utlenienia z Ti⁴⁺ (0,605Å) na Ti³⁺ (0,67Å) [71]. Z kolei redukcja ceru również wiąże się ze wzrostem promienia jonowego ceru o liczbie koordynacyjnej 8 z Ce⁴⁺ (0,97Å) do Ce³⁺ (1,143Å) [71].

Ciekawe wyniki dała również analiza kompozytów o składzie 85STNb2-15CeO₂ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h. Zarówno w dyfraktogramach rentgenowskich próbek, w których zastosowano wstępne spiekanie w powietrzu przed redukcją, jak i w próbkach, gdzie tego spiekania nie było (Rys.31e i 31f), nie obserwuje się w ogóle obecności refleksów pochodzących od jakiegokolwiek fazy zawierającej cer.

Aby lepiej zrozumieć mechanizmy rządzące obserwowanymi zjawiskami wytworzono próbki z odczynnika CeO₂ (Fluka, czystość: ≥99%, μ=172,12 g mol⁻¹), które kolejno poddawano analogicznej obróbce wysokotemperaturowej jak diskutowane

kompozyty. Dyfraktogramy rentgenowskie uzyskane dla tak przygotowanego materiału zestawione zostały na Rys.32.



Rys.32: Dyfraktogramy rentgenowskie materiału CeO_2 :
(a) przed obróbką termiczną,
(b) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h,
(c) po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h,
(d) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h.

Wynika z nich, że zarówno dla próbki przed obróbką termiczną (Rys.32a), jak i po spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h (Rys.32b) w dyfraktogramach występują jedynie refleksy pochodzące od tlenku ceru CeO_2 . Z kolei proces wysokotemperaturowej redukcji w wodorze (Rys.32c i 32d) prowadzi do zmiany stopnia utlenienia ceru z Ce^{4+} do Ce^{3+} oraz stopniowego zaniku fazy CeO_2 na rzecz pojawiającej się fazy Ce_2O_3 . Należy również zauważyć, że w diskutowanych dyfraktogramach rentgenowskich widoczne są dodatkowe refleksy o niewielkiej intensywności, które zostały zidentyfikowane jako metaliczny cer. Warto podkreślić jest ponadto fakt, że próbki, którym odpowiadają opisywane dyfraktogramy rentgenowskie, a w szczególności próbka zredukowana w wodorze bez wstępnego spiekania, pokryte były błyszczącym, metalicznym nalotem, czego nie zaobserwowano we wnętrzu próbki. Może to sugerować, że tlenek ceru na powierzchni próbki uległ częściowej dekompozycji do ceru metalicznego. Powstawanie ceru metalicznego jest zjawiskiem bardzo niepożądanym, ponieważ ma on stosunkowo niską temperaturę topnienia (ok. 795°C), więc w warunkach pracy ogniwa będzie odparowywać. Na potwierdzenie hipotezy na temat redukcji CeO_2 do metalicznego ceru posłużono się tzw. wykresami Ellinghama wykorzystywanymi do określania stabilności chemicznej związków w różnych warunkach. Za pomocą narzędzia internetowego stworzonego w San José State University [127] stwierdzono, że dekompozycja tlenku ceru

w temperaturze ok. 1400°C zachodzi w atmosferze o ciśnieniu parcjalnym tlenu na poziomie $p(\text{O}_2)=10^{-22}$ atm. W warunkach redukcji w suchym wodorze (w przybliżeniu $p(\text{O}_2)=10^{-29}$ - 10^{-31} atm), jak to miało miejsce w części eksperymentalnej niniejszej pracy, omawiana dekompozycja zachodzi już w temperaturze ok. 1000-1100°C. Zjawisko to mogłoby tłumaczyć, dlaczego w dyfraktogramach rentgenowskich zredukowanego w temperaturze 1400°C kompozytu 85STNb2-15CeO₂ (Rys.32e i 32f) brak jest jakichkolwiek refleksów pochodzących od faz zawierających cer. Najprawdopodobniej 15% wagowych tlenu ceru w kompozycie to zbyt mała ilość, aby mógł on choć w części przetrwać wysokotemperaturową redukcję i związane z nią procesy dekompozycji i parowania. Jak wskazuje Tabela 4, również w kompozycie 70STNb2-30CeO₂ stosunek udziału wagowego faz zawierających cer do udziału wagowego fazy SrTiO₃ w kompozycie jest mniejszy (24:76) niż przed redukcją (28:72). Wyniki te potwierdzają hipotezę na temat dekompozycji tlenu ceru i częściowego parowania ceru metalicznego w warunkach redukujących. Z drugiej strony jest również możliwe, że czułość dyfraktometru wykorzystywanego w pomiarach jest zbyt mała, aby zidentyfikować ziarna fazy zawierającej cer, jeśli po procesie wysokotemperaturowej redukcji mają one rozmiar rzędu nanometrów i są losowo rozdystrybuowane w badanej próbce.

Podsumowanie rozdziału 5.3.1.

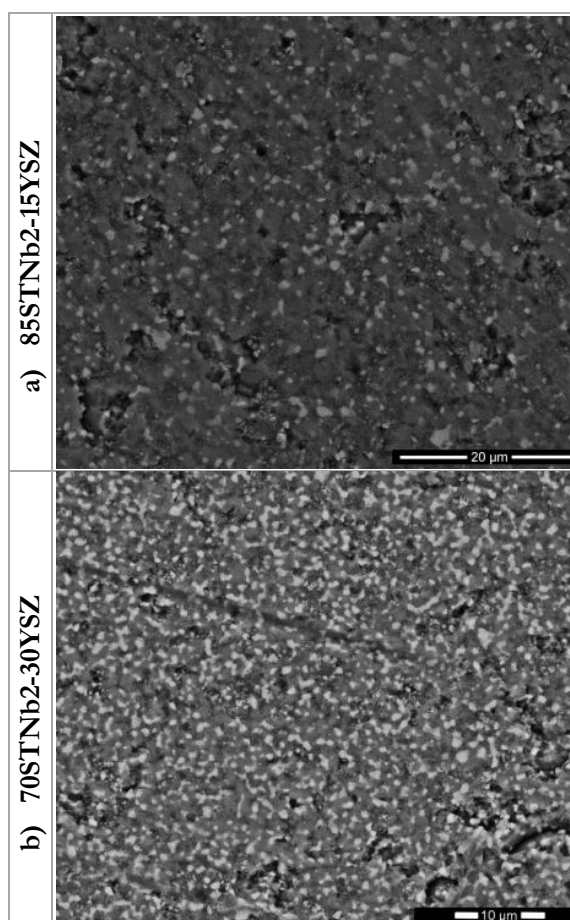
W niniejszym rozdziale opisano wyniki badań wykonanych metodą dyfraktometrii rentgenowskiej na próbkach materiałów kompozytowych w postaci proszków. Najważniejsze wyniki i wnioski z przeprowadzonej analizy są następujące:

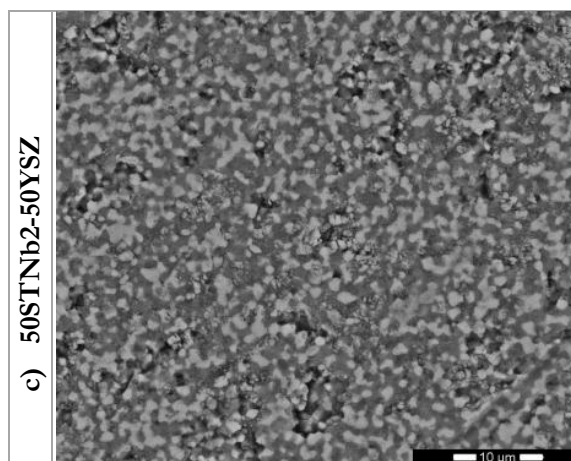
- W kompozytach STNb2-YSZ nie dochodzi do reakcji między komponentami, które skutkowałyby powstaniem dodatkowych refleksów widocznych na dyfraktogramach rentgenowskich, bez względu na temperaturę i ciśnienie parcjalne tlenu, w których materiał ten był wytwarzany.
- W kompozytach STNb2-CeO₂ na skutek wysokotemperaturowej redukcji w wodorze dochodzi do zmiany stopnia utlenienia ceru z Ce⁴⁺ do Ce³⁺, co skutkuje zanikiem refleksów dyfrakcyjnych od fazy CeO₂ na rzecz pojawiających się refleksów dyfrakcyjnych od fazy Ce₂O₃.
- W dyfraktogramie rentgenowskim kompozytu 85STNb2-15CeO₂ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h nie obserwuje się w ogóle obecności refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od jakiejkolwiek fazy zawierającej cer.

- Na skutek redukcji w suchym wodorze w temperaturze 1400°C tlenek ceru może ulegać dekompozycji do ceru metalicznego, a następnie odparowywać w temperaturze powyżej 800°C. Jest to prawdopodobna przyczyna zubożenia próbek kompozytów STNb₂-CeO₂ w cer.

5.3.2. Analiza mikrostruktury materiałów kompozytowych

Analiza mikrostruktury wytworzonych próbek kompozytów została przeprowadzona metodami skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM). Na Rys.33 zestawione są obrazy SEM uzyskane za pomocą detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) na szlifowanej powierzchni objętościowych próbek kompozytów o różnych proporcjach STNb₂ do YSZ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h. Jak zostało wcześniej potwierdzone za pomocą map EDX, jasne pola odpowiadają położeniu granul YSZ, a ciemne to STNb₂, ze względu na wyższą średnią liczbę atomową YSZ w stosunku do STNb₂.

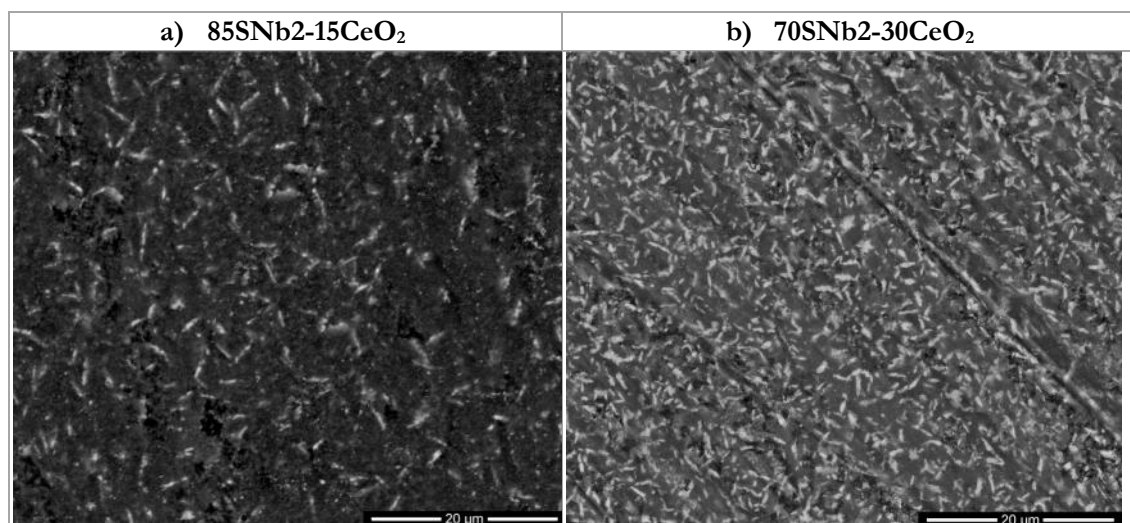




Rys.33: Obrazy SEM prezentujące szlifowane powierzchnie kompozytów: a) 85STNb2-15YSZ, b) 70STNb2-30YSZ i c) 50STNb2-50YSZ po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)

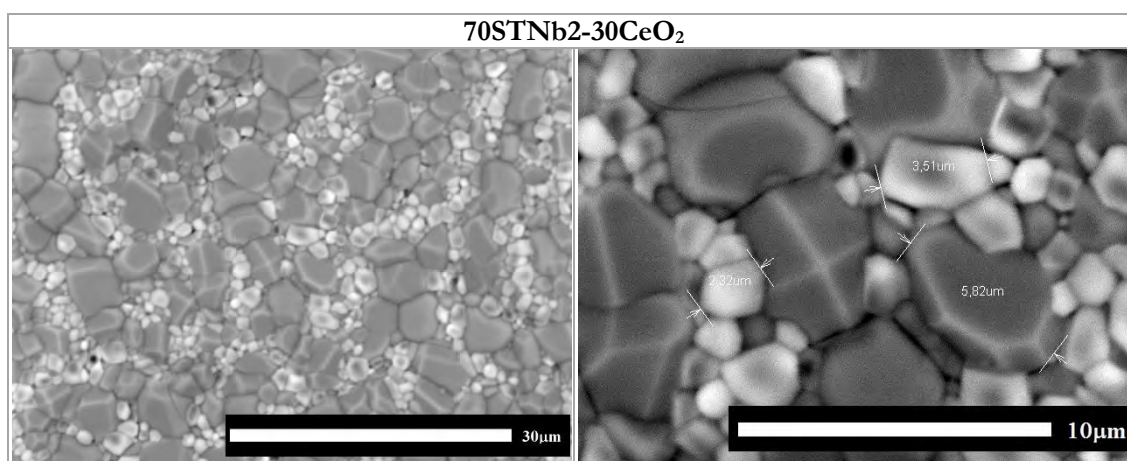
W przypadku wszystkich kompozytów ziarna fazy przewodzącej jonowo o regularnym kształcie są równomiernie rozdystrybuowane w całej objętości kompozytu. Jednocześnie widać, że 15% wagowych YSZ w kompozycie to zbyt mała ilość, aby utworzona została ścieżka perkolacyjna dla ruchu jonów tlenu. Również w przypadku kompozytu 70STNb2-30YSZ ścieżka ta nie powstaje, jednak taki udział fazy YSZ już istotnie zwiększa długość granicy trzech faz w pobliżu styku elektrolitu z kompozytem, na której mogłyby zachodzić reakcje elektrochemicznego utleniania wodoru (pod warunkiem zwiększenia porowatości próbki). Z kolei w przypadku kompozytu 50STNb2-50YSZ widać, że udział objętościowy STNb2 jest tylko nieznacznie większy od udziału YSZ w kompozycie. Obie fazy są równomiernie rozłożone w całej objętości próbki, jednak przy takiej konfiguracji niewiele jest ścieżek perkolacyjnych zarówno dla ruchu jonów jak i elektronów. Obserwacje te są zgodne z doniesieniami badaczy z Risø National Laboratory [128], którzy twierdzą, że w kompozytach typu $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3\text{-YSZ}$ zjawisko perkolacji dla elektronów po ziarnach tytanianu strontu jest bardzo ograniczone, gdy udział fazy YSZ w kompozycie przekracza 30% objętościowych. Podobnie sytuacja wygląda w przypadku kompozytów z tlenkiem ceru po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h, których obrazy SEM przedstawione zostały na Rys.34. Tlenek ceru w kompozycie tworzy podłużne granule równomiernie rozłożone w całej objętości kompozytu. Również tym razem widać, że 15% wagowych fazy przewodzącej jonowo w kompozycie to za mało, aby mogła powstać ścieżka perkolacyjna. Z kolei w kompozycie 70STNb2-30CeO₂, mimo braku ścieżki perkolacyjnej dla transportu jonów tlenu, ilość oraz dystrybucja tlenku ceru sugeruje znaczące zwiększenie długości granicy trzech faz dla elektrochemicznego utleniania

wodoru w pobliżu interfejsu elektrolit – kompozyt (pod warunkiem zwiększenia porowatości próbki).



Rys.34: Obrazy SEM prezentujące szlifowane powierzchnie kompozytów: a) 85STNb2-15CeO₂ oraz b) 70STNb2-30CeO₂ po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)

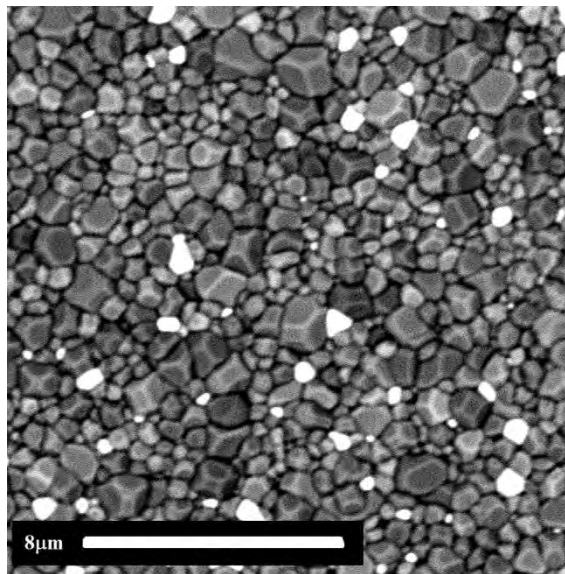
Interesujące jest, jak istotny wpływ na morfologię kompozytów z CeO₂ ma ciśnienie, pod jakim prasowane są pastylki. Na Rys.34 przedstawione się obrazy SEM próbek prasowanych pod ciśnieniem 400 MPa, zaś na Rys.35 pod ciśnieniem 200 MPa. Pozostałe elementy preparatyki w przypadku obu materiałów były identyczne.



Rys.35: Obrazy SEM prezentujące powierzchnię kompozytu 70STNb2-30CeO₂ prasowanego pod ciśnieniem 200MPa po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).

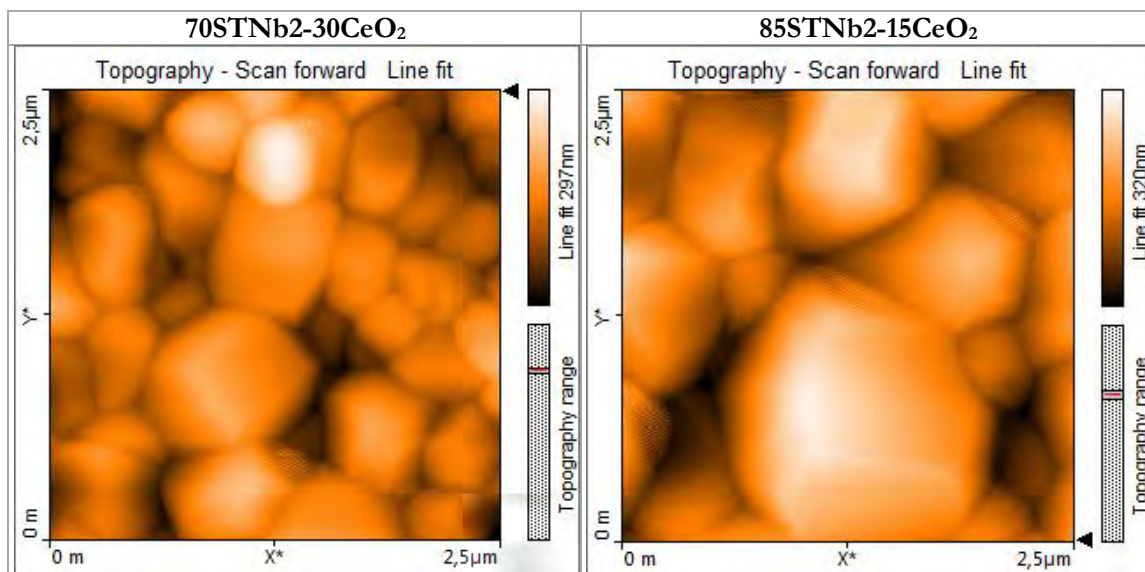
Kompozyt przedstawiony na Rys.35 składa się z dużych krystalitów tytanianu strontu (ciemne pola) o średnim rozmiarze ok. 5 µm rozseparowanych przez wydłużone ścieżki utworzone z krystalitów tlenku ceru (jasne pola) o średnim rozmiarze ok. 2 µm, charakteryzujących się regularnym kształtem. Obie fazy tworzą ścieżki perkolacyjne dla ruchu nośników ładunku. Z kolei w przypadku kompozytu 70STNb2-30CeO₂

sprasowanego pod dwukrotnie większym ciśnieniem (Rys.34) faza tlenku ceru tworzy podłużne, odseparowane do siebie granule o długości do 2 μm . Całą przestrzeń pomiędzy nimi wypełnia faza z tytanianu strontu. Ciekawy jest również fakt, że pastylki kompozytu prasowane pod ciśnieniem 200 MPa są bardzo niestabilne mechanicznie i w trakcie redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C rozpadają się na drobne kawałki. Pod wpływem prasowania pod większym ciśnieniem kompozyt tworzy strukturę gęściej upakowaną niż w przypadku prasowania pod ciśnieniem dwukrotnie niższym. W rezultacie istnieje większa powierzchnia styku ziaren tej ceramiki, a zatem materiał staje się bardziej stabilny mechanicznie. Ponadto, można zasugerować, że za mechaniczny rozpad kompozytu przedstawionego na Rys.35 odpowiada faza tlenku ceru gromadząca się na granicach ziaren między SrTiO_3 . W niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu ma ona zdecydowanie wyższy współczynnik rozszerzalności termicznej TEC niż tytanian strontu. W związku z tym, że faza na bazie CeO_2 tworzy wydłużone ścieżki pomiędzy ziarnami SrTiO_3 , to podczas redukcji w wodorze kompozyt będzie pękał prawdopodobnie właśnie wzdłuż tych ścieżek. Efekt ten nie jest widoczny na zdjęciach SEM kompozytów spiekanych w powietrzu. Na Rys.36 przedstawiono obraz SEM kompozytu 85STNb2-15 CeO_2 po spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h:



Rys.36: Obraz SEM prezentujący powierzchnię kompozytu 85STNb2-15 CeO_2 prasowanego pod ciśnieniem 200MPa po spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h. Zdjęcie uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).

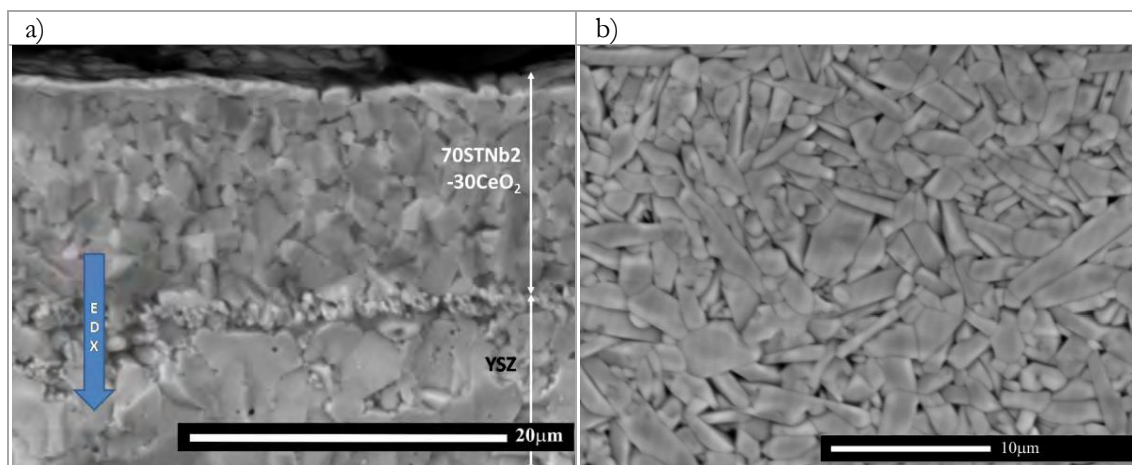
Ziarna o wielkości ok. 0,3-1,5 μm są równomiernie rozdystrybuowane w materiale bez wyraźnej separacji którejś z faz. Wynik ten odpowiada obrazowi uzyskanemu z mikroskopu sił atomowych (AFM), przedstawionemu na Rys.37.



Rys.37: Obrazy AFM prezentujące powierzchnię kompozytów 70STNb2-30CeO₂ i 85STNb2-15CeO₂ prasowanych pod ciśnieniem 200MPa po spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h.

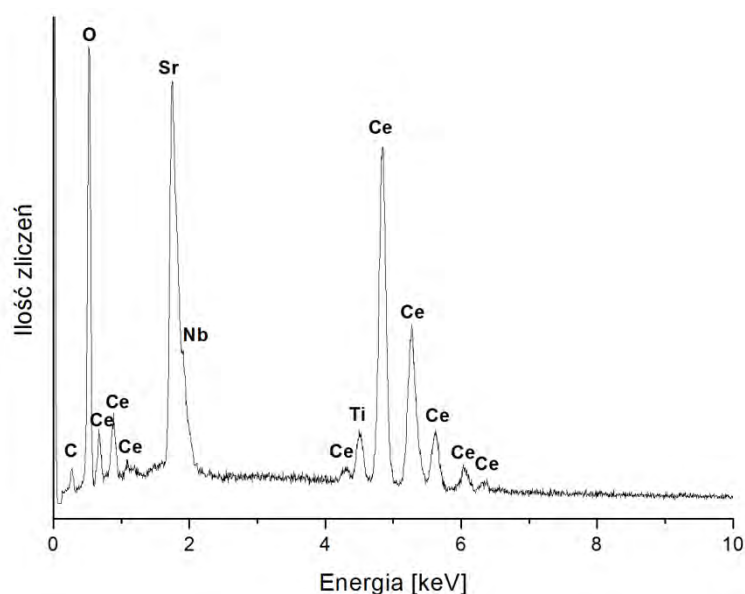
Porównanie morfologii kompozytów 70STNb2-30CeO₂ i 85STNb2-15CeO₂ (Rys.37) spiekanych w powietrzu dowodzi ponadto, że średni rozmiar ziaren w kompozycie zawierającym 30% wagowych tlenku ceru w wyjściowym składzie jest o połowę mniejszy niż kompozytu z 15% wagowymi CeO₂. Można przypuszczać, że tlenek ceru gromadzi się częściowo na granicach ziaren tytanianu strontu, nie tylko w warunkach redukujących, ale również na skutek wysokotemperaturowego spiekania w powietrzu. Jego obecność może z kolei blokować wzrost ziaren tytanianu strontu, dlatego ziarna widoczne na obrazie AFM kompozytu (Rys.37) 70STNb2-30CeO₂ są dwukrotnie mniejsze niż kompozytu 85STNb2-15CeO₂.

Podobny efekt aglomeracji ziaren tlenku ceru jak w przypadku objętościowych próbek kompozytów po redukcji w wodorze (Rys.35), można było zaobserwować w przypadku półogniwi, w których warstwa kompozytu 70STNb2-30CeO₂ zastosowana została jako anoda. Obraz SEM przelomu półogniwa z warstwą kompozytu po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h prezentuje Rys.38a, zaś zdjęcie powierzchni tej anody przedstawia Rys.38b. Jak widać na Rys.38a, warstwa kompozytu jest praktycznie gęsta i składa się dużych (ok. 1-3 µm), wielościennych granul. Powierzchnia kompozytu pokryta jest dodatkowo warstwą o grubości ok. 1-2 µm, charakteryzującą się jeszcze większą gęstością. Obraz SEM powierzchni tejże warstwy (Rys.38b) wskazuje, że jest ona złożona z wydłużonych ziaren o długości do 10 µm. Kształtem są one zbliżone do ziaren fazy tlenku ceru obecnych w kompozytach 70STNb2-30CeO₂ i 85STNb2-15CeO₂ sprasowanych w formie pastylek (Rys.34a i 34b).



Rys.38: Obrazy SEM: a) przelomu oraz b) powierzchni półogniwa z warstwą kompozytu 70STNb2-30CeO₂ jako anodą po redukcji w wodrze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).

W celu identyfikacji składu warstwy wykonano badanie EDX, którego rezultat przedstawiony jest na Rys.39.

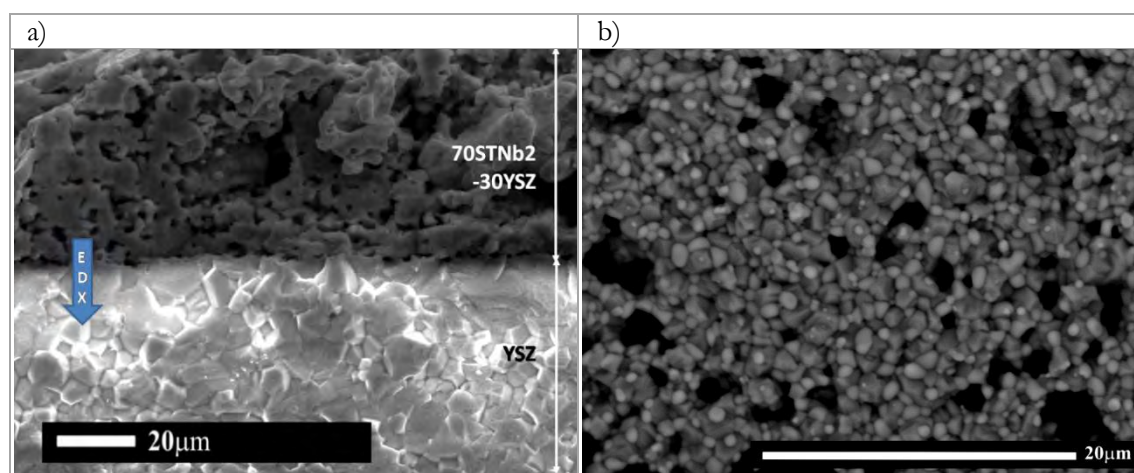


Rys.39: Widmo EDX warstwy powierzchniowej kompozytu 70STNb2-30CeO₂, przedstawionej na Rys.38b.

Na widmie EDX dyskutowanej warstwy widać przede wszystkim refleksy pochodzące od ceru oraz nieznaczne sygnały od strontu i tytanu. Wągowo ilość ceru została oceniona w badaniu EDX jako prawie trzykrotnie wyższa od ilości strontu, co pozwala wysunąć hipotezę, że obserwowana warstwa (Rys.38b) składa się przede wszystkim z materialu na bazie ceru. Obecność refleksów od strontu i tytanu może wynikać albo z obecności fazy na bazie SrTiO₃ również na powierzchni kompozytu, albo, co bardziej prawdopodobne, można ją tłumaczyć głębokością wnikania wiązki elektronów do materialu próbki podczas

badania EDX. Przy napięciu przyspieszającym rzędu 20 kV głębokość wnikania wiązki wynosi ok. 2-4 μm . W związku z tym, przy badaniu warstwy o grubości ok. 1-2 μm , na widmie widoczne są refleksy pochodzące nie tylko od materiału wchodzącego w skład warstwy, ale również od kompozytu 70STNb2-30CeO₂ znajdującego się poniżej omawianej warstwy. Stąd obecność sygnałów od strontu i tytanu.

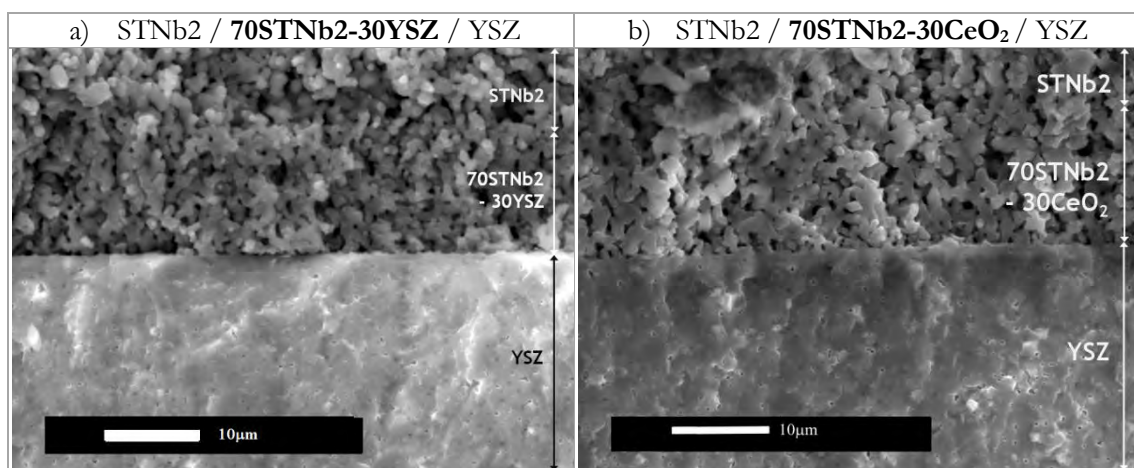
Dla porównania warto również przedstawić obraz SEM przelomu i powierzchni półogniwa, w którym jako anodę zastosowano kompozyt 70STNb2-30YSZ. Obrazy SEM przelomu oraz powierzchni anody tego półogniwa po redukcji w temperaturze 1400°C przez 10h zaprezentowano na Rys.40:



Rys.40: Obrazy SEM: a) przelomu oraz b) powierzchni półogniwa z warstwą kompozytu 70STNb2-30YSZ jako anodą po redukcji w wodrze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).

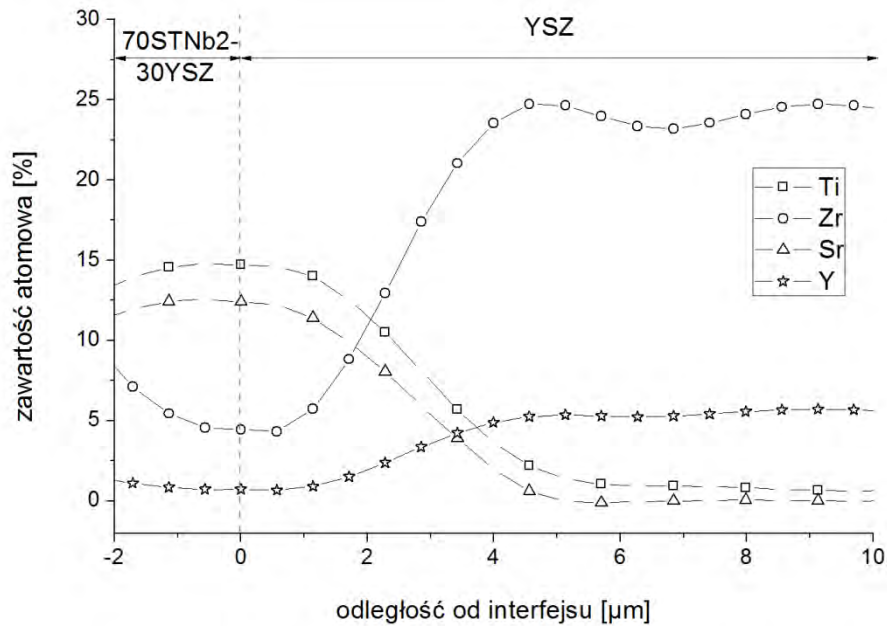
W przeciwieństwie do 70STNb2-30CeO₂, przedstawiona warstwa 70STNb2-30YSZ jest porowata. Obserwowana niejednorodność porów jest efektem wynikającym ze zbyt szybkiego wypalania się organicznego lepiszcza w paście kompozytowej i może być wyeliminowana drogą odpowiedniego doboru parametrów suszenia warstwy. Anoda charakteryzuje się równomierną dystrybucją obu faz kompozytu. Ziarna fazy STNb2, reprezentowane przez ciemniejsze wielościennie granule o średnim rozmiarze 1-2 μm , tworzą liczne ścieżki perkolacyjne, podczas gdy jaśniejsze ziarna fazy YSZ są nieco mniejsze, mają regularny kształt i wypełniają przestrzenie między ziarnami STNb2. Taka morfologia anody sugeruje powstanie licznych obszarów granicy trzech faz w pobliżu interfejsu elektrolit – anoda, na której może zachodzić elektrochemiczne utlenianie wodoru. Proces ten będzie jednak skuteczny tylko wówczas, gdy ziarna fazy przewodzącej jonowo będą tworzyły jak najdłuższą ścieżkę perkolacyjną sięgającą od elektrolitu do wnętrza kompozytu (tzw. grubość aktywna anody przedstawiona schematycznie na Rys.21).

Przeprowadzono również badania kompozytów zastosowanych jako warstwa funkcjonalna między anodą a elektrolitem w ogniwie paliwowym. W tym celu na podłożu YSZ naniesiono pastę kompozytową zmieszaną w 5% wagowych z sadzą (celem zapewnienia odpowiedniej porowatości warstwy), całość spieczono w temperaturze 700°C w powietrzu, a następnie naniesiono warstwę materiału $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3,6}$ jako anody. Obrazy SEM przelomów tak powstałych półogniw przedstawione są na Rys.41:



Rys.41: Obrazy SEM przelomów półogniw z warstwą kompozytów: a) 70STNb2-30YSZ oraz b) 70STNb2-30CeO₂ zastosowanych jako warstwa funkcjonalna między anodą a elektrolitem po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).

Zarówno warstwa kompozytu 70STNb2-30YSZ jak i kompozytu 70STNb2-30CeO₂ charakteryzują się jednorodną porowatością, przy czym ziarna i pory pierwszego z nich są nieco mniejsze i lepiej rozdystrybuowane. Ponadto, kompozyt 70STNb2-30CeO₂ lepiej przylega do podłoża elektrolitowego YSZ, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi dla podobnego typu związków [47,68]. Jednakże Sun i współpracownicy nie tłumaczą [47,68], z czego owo lepsze przyleganie kompozytu do YSZ wynika. W celu wyjaśnienia zjawiska przeprowadzono pomiary EDX wzdłuż granicy między elektrolitem YSZ i trzema warstwami kompozytów 70STNb2-30YSZ, 70STNb2-30CeO₂ i 85STNb2-15CeO₂. Obszar badany oznaczono schematycznie za pomocą strzałki na Rys.38a dla kompozytu 70STNb2-30CeO₂ oraz na Rys.40a dla kompozytu 70STNb2-30YSZ. Rozkład pierwiastków wzdłuż interfejsu 70STNb2-30YSZ / YSZ przedstawiony został na Rys.42. Wykres ten nie uwzględnia rozkładu niobu, ponieważ koncentracja tego pierwiastka w kompozycie jest zbyt mała, aby dać miarodajne wyniki w badaniu EDX.

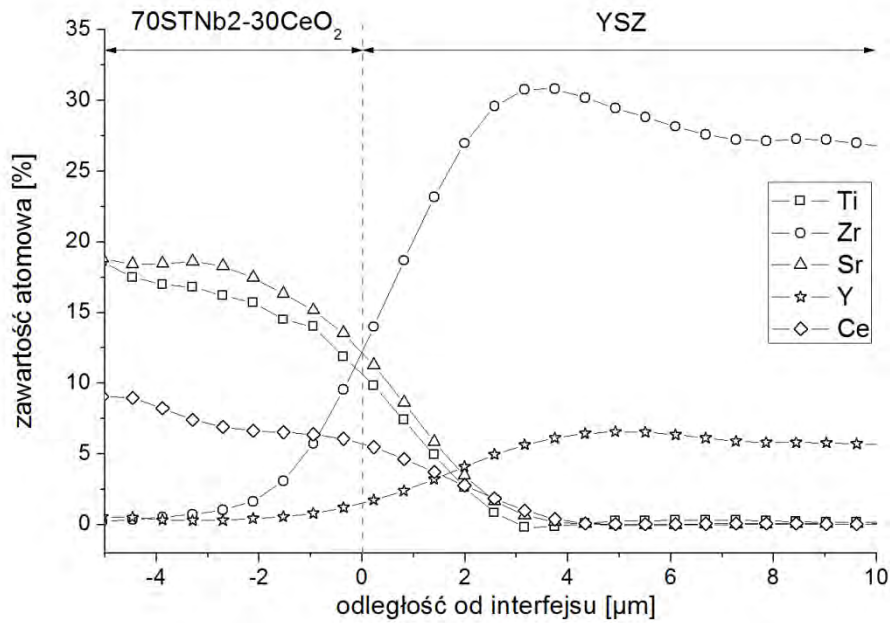


Rys.42: Dystrybucja pierwiastków w sąsiedztwie interfejsu między anodą kompozytową 70STNb2-30YSZ a elektrolitem YSZ. Obszar skanowania został zaznaczony za pomocą strzałki na Rys.40a.

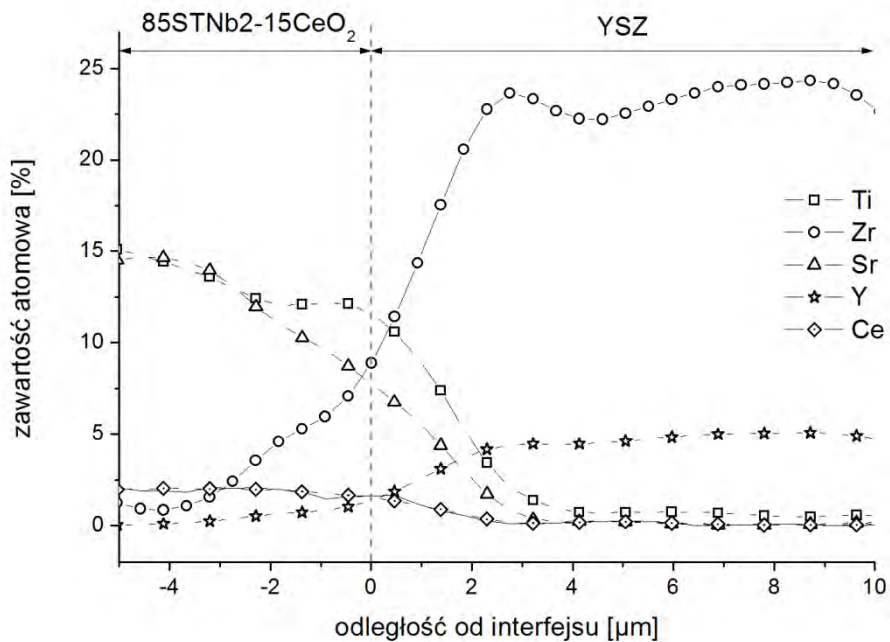
Z przeprowadzonej analizy wynika, że stront i tytan z kompozytu dyfundują do wnętrza elektrolitu na odległość ok. 4-5 µm od granicy elektrolit – anoda, osiągając maksimum koncentracji na tejże granicy. Jednocześnie koncentracja cyrkonu na interfejsie między elektrolitem a kompozytową anodą osiąga minimum, mimo, że pierwiastek ten jest obecny w obu komponentach ogniwa. Ocena wpływu obserwowanej dyfuzji Sr i Ti do YSZ zależy od zastosowania tych materiałów. YSZ domieszkowany tytanem jest mieszanym przewodnikiem jonowo – elektronowym w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu [85,126]. Jeśli materiał ten uznamy za część anody, to ów niekontrolowany proces dyfuzji może nie stanowić większego problemu. Wadą jest bez wątpienia niska porowatość YSZ, do którego przedyfundował Ti, co może uniemożliwiać dyfuzję gazów. Jeśli jednak elektrolit YSZ byłby cienki (ok.10 µm), to opisywana dyfuzja może istotnie pogorszyć parametry ogniwa. Wiadomo bowiem, że koncentracja Ti przekraczająca 5% molowych w YSZ znacznie obniża przewodność jonową materiału na skutek przekształcania się podsiatki tlenu w YSZ ze struktury regularnej na strukturę tetragonalną [129]. Jeśli jeszcze uwzględnimy fakt, że YSZ domieszkowany tytanem przewodzi również elektronowo, to wówczas dyfuzja tytanu na głębokość kilku mikrometrów do wnętrza elektrolitu będzie skutkowałą spadkiem gęstości mocy całego ogniwa. Z kolei dyfuzja strontu do YSZ będzie najprawdopodobniej powodowała powstanie faz na bazie cyrkonianu strontu $SrZrO_3$. Materiał ten w ogólności charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia, niską przewodnością cieplną oraz dużą stabilnością termiczną i chemiczną [130]. Jeśli domieszkuje się go akceptorowo, wykazuje

przewodnictwo protonowe w zakresie wysokich temperatur [130]. Jednakże ma on wysoki współczynnik rozszerzalności termicznej i bardzo niską przewodność jonową [130], więc obecność tej fazy na głębokości kilku mikrometrów w elektrolicie może znacznie pogorszyć parametry elektryczne i mechaniczne pracującego ogniwa, jeśli zastosowany elektrolit będzie cienki (ok. 10 μm). Zarówno dyfuzja tytanu jak i strontu może zostać ograniczona dzięki zastosowaniu niskotemperaturowych metod osadzania elektrolitu na podłożu anodowym [131-134]. Wówczas tylko anoda jest redukowana w wysokiej temperaturze, aby zwiększyć jej składową elektronową przewodnictwa. Nie istnieje natomiast konieczność redukcji anody i elektrolitu jednocześnie, jak to ma zazwyczaj miejsce w konstrukcji ogniwa opartego na grubym podłożu elektrolitowym z anodami innymi niż cermet nikłowy. Trzeba jednak zaznaczyć, że nie ma możliwości uniknięcia dyfuzji Sr i Ti do wnętrza ziaren YSZ w kompozycie STNb2-YSZ, ponieważ materiał ten wymaga redukcji w temperaturze ok. 1400°C w atmosferze wodoru celem zwiększenia przewodności elektrycznej oraz wytrzymałości mechanicznej kompozytu. Wspomniana już grupa badawcza z Risø National Laboratory [128] wykazała za pomocą pomiarów metodą TEM-EDX, że istnieje wyraźna dyfuzja strontu, tytanu, niobu i cyrkonu między ziarnami kompozytu $50\text{Sr}_{0.94}\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}\text{O}_3$ -50YSZ zredukowanego w temperaturze 1450°C w wodrze (ang. *interdiffusion*). Podobnie, jak to wykazano w rozdziale 5.3.1. niniejszej pracy, autorzy artykułu [128] również nie zaobserwowali dodatkowych refleksów w dyfraktogramie rentgenowskim kompozytu mimo, że badania EDX potwierdziły dyfuzję pierwiastków między fazami. Można zatem wnioskować, że albo owa dyfuzja nie skutkuje powstawaniem dodatkowych faz, albo ich rozmiar i dystrybucja nie pozwalają na wykrycie ich za pomocą wykorzystywanego do pomiarów dyfraktometru rentgenowskiego.

Wyniki badań EDX przeprowadzonych wzdłuż granicy elektrolitu YSZ z kompozytami 70STNb2-30CeO₂ i 85STNb2-15CeO₂ przedstawiono kolejno na Rys.43 i Rys.44. Z zamieszczonych wykresów (Rys.43 i Rys.44) wynika, że oprócz opisywanej wcześniej dyfuzji strontu i tytanu z fazy STNb2 kompozytu do podłoża elektrolitowego YSZ istnieje również dyfuzja ceru do elektrolitu na głębokość ok. 2-3 μm oraz dyfuzja itru i cyrkonu z elektrolitu do kompozytu. Głębokość wnikania Y do warstwy kompozytu STNb2-CeO₂ jest trudna do oszacowania, gdyż koncentracja itru po stronie kompozytu mieści się w zakresie niepewności przeprowadzonego pomiaru.



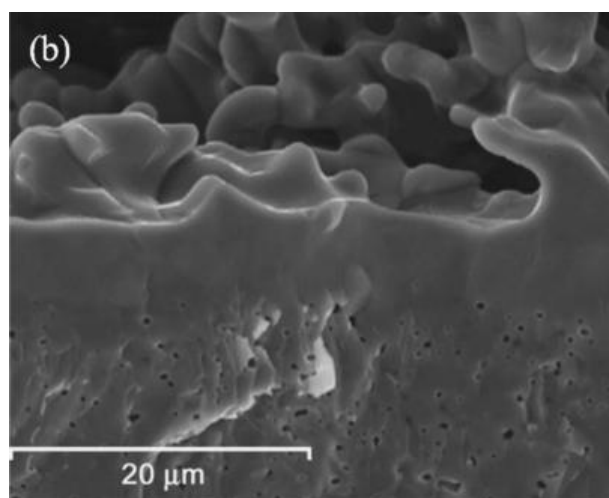
Rys.43: Dystrybucja pierwiastków w sąsiedztwie interfejsu między anodą kompozytową 70STNb2-30CeO₂ a elektrolitem YSZ. Obszar skanowania został zaznaczony za pomocą strzałki na Rys.38a.



Rys.44: Dystrybucja pierwiastków w sąsiedztwie interfejsu między anodą kompozytową 70STNb2-30CeO₂ a elektrolitem YSZ.

Z kolei cyrkon Zr wnika do kompozytu 85STNb2-15CeO₂ na odległość dwukrotnie większą od granicy z elektrolitem (~ 4 μm) niż do kompozytu 70STNb2-30CeO₂ (~ 2 μm). Może być to związane z różną ilością fazy CeO₂ w obu tych kompozytach. Cyrkon Zr⁴⁺ może podstawiać cer Ce⁴⁺, więc większy udział fazy CeO₂ w kompozycie daje więcej miejsc do wbudowywania cyrkonu. Powstały w ten sposób roztwór stały CeO₂-ZrO₂ (po stronie

kompozytu na skutek dyfuzji cyrkonu do CeO_2 oraz po stronie elektrolitu na skutek dyfuzji ceru do YSZ) charakteryzuje się wyższą przewodnością elektronową w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu niż czysty tlenek ceru [70,135,136]. W związku z tym dyfuzja ceru do elektrolitu YSZ przyczyni się do wprowadzenia składowej elektronowej przewodnictwa do materiału elektrolitu, co może bardzo znacząco obniżyć gęstość mocy pracującego ogniwa w przypadku, gdy zastosowany elektrolit będzie cienki ($\sim 10 \mu\text{m}$). Ponadto, jak wskazuje Rys.41b oraz jak donoszą Kim i współpracownicy [70], na skutek dyfuzji ceru modyfikacji ulega mikrostruktura interfejsu między elektrolitem a kompozytem. Na Rys.45 przedstawiony został obraz SEM interfejsu między porowatą warstwą $\text{Y}_{0,04}\text{Ce}_{0,48}\text{Zr}_{0,48}\text{O}_2$ a podłożem YSZ, zaczerpnięty z pracy [70].



Rys.45: Obraz SEM warstwy $\text{Y}_{0,04}\text{Ce}_{0,48}\text{Zr}_{0,48}\text{O}_2$ (na górze) osadzonej na podłożu YSZ (na dole) [70].

Wynika z niego, że na granicy między materiałami tworzy się jednolita warstwa o gęstości i teksturze innej niż YSZ. Podobny efekt powstawania warstwy o większej gęstości, wyróżniającej się nieco ciemniejszą barwą na obrazie SEM (Rys.41b), był widoczny na granicy pomiędzy kompozytem $70\text{STNb}2\text{-}30\text{CeO}_2$ i elektrolitem YSZ. Zjawisko to jest rezultatem dyfuzji ceru z materiału anody do elektrolitu YSZ. Badania potwierdziły, że w przypadku anody $70\text{STNb}2\text{-}30\text{CeO}_2$ sięga ona ok. $2\text{-}3 \mu\text{m}$ w głąb elektrolitu, zaś w przypadku w przypadku anody $\text{Y}_{0,04}\text{Ce}_{0,48}\text{Zr}_{0,48}\text{O}_2$ dyfuzja może osiągnąć nawet $10 \mu\text{m}$ [70]. Dzięki powstaniu omawianej warstwy obserwowane jest lepsze przyleganie anody do elektrolitu. Jest to jednak efekt niepożądany, gdyż współczynnik rozszerzalności termicznej materiałów na bazie CeO_2 gwałtownie rośnie w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu. W związku z tym podczas pracy tak powstałego ogniwa w kolejnych cyklach redoks może dochodzić do silnych naprężeń wewnętrznych we wszystkich komponentach półogniwa.

To z kolei będzie prowadzić do powstawania mikropęknięć, stopniowego obniżania mocy ogniwa, aż w końcu do delaminacji całej anody od podłoża YSZ.

Aby ograniczyć problem niepożądanego dyfuzji pierwiastków między komponentami ogniwa, podobnie jak w przypadku dyfuzji strontu i tytanu, rozwiązanie może stanowić zastosowanie niskotemperaturowych metod osadzania elektrolitu na podłożu anodowym [131-134]. Jednakże przez analogię do zjawiska dyfuzji pierwiastków między ziarnami kompozytu STNb2-YSZ, można spodziewać się, że podobna dyfuzja będzie zachodzić między ziarnami kompozytu STNb2-CeO₂. Nie da się tego zjawiska uniknąć, gdy również ten kompozyt wymaga prowadzenia redukcji w temperaturze 1400°C, aby wykazywać odpowiednio wysoką przewodność elektryczną.

Ciekawy jest również fakt, że dla obu kompozytów 70STNb2-30CeO₂ i 85STNb2-15CeO₂ (Rys.43 i Rys.44) koncentracja ceru po stronie kompozytu jest mniejsza, niż ta wynikająca ze stechiometrii. W przypadku kompozytu 70STNb2-30CeO₂ wynosi ona ok. 7-8% atomowych na granicy elektrolit-kompozyt i rośnie wraz z odległością od tej granicy. Natomiast w kompozycie 85STNb2-15CeO₂ koncentracja ta osiąga zaledwie ok. 2% atomowych. Z jednej strony owo zubożenie kompozytu w cer wynika z dyfuzji Ce do wnętrza elektrolitu na głębokość ok. 2-3 μm, ale jest to efekt zbyt mało znaczący, aby tłumaczyć całe zjawisko. Z drugiej strony, jak to było sugerowane w rozdziale 5.3.1. niniejszej pracy, tlenek ceru w warunkach redukcyjnych mógł ulec dekompozycji do ceru metalicznego, a ten z kolei mógł częściowo odparować ze względu na swą niską temperaturę topnienia (ok. 795°C). Tłumaczyłoby to niską koncentrację ceru po stronie kompozytu, a zarazem brak refleksów pochodzących od tlenku ceru na dyfraktogramie rentgenowskim kompozytu 85STNb2-15CeO₂ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C (Rys.31e i 31f).

Podsumowanie rozdziału 5.3.2.

W niniejszym rozdziale opisano wyniki analizy SEM, AFM i EDX kompozytów zarówno w postaci próbek objętościowych, jak i w postaci porowatych warstw naniesionych na podłożu YSZ. Najważniejsze wyniki i wnioski z przeprowadzonych badań są następujące:

- Zarówno w objętościowych próbkach kompozytów STNb2-YSZ jak i w STNb2-CeO₂ nawet 30% wagowych fazy YSZ lub CeO₂ w kompozycie nie pozwala uzyskać ścieżki perkolacyjnej dla transportu jonów tlenu w całej objętości próbki,

ale wyraźnie zwiększa długość granicy trzech faz dla elektrochemicznego utleniania wodoru.

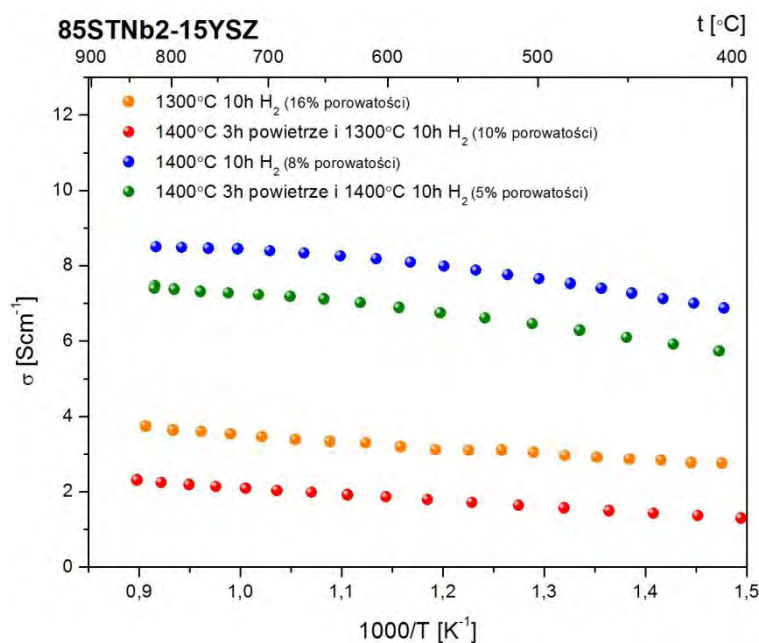
- Pastylki materiału STNb₂-CeO₂ zawierające co najmniej 30% wagowych CeO₂ w kompozycie są bardzo niestabilne mechanicznie po wysokotemperaturowej redukcji w wodorze.
- Warstwa kompozytu 70STNb₂-30YSZ zastosowanego jako anoda w tlenkowym ogniwie paliwowym jest porowata i charakteryzuje się równomierną dystrybucją faz w kompozycie. W przypadku kompozytu 70STNb₂-30CeO₂ pełniącego rolę anody porowatość warstwy jest zbyt niska by umożliwić dyfuzję paliwa, a ponadto na powierzchni anody tworzy się dodatkowa gęsta warstwa złożona z ziaren tlenku ceru.
- Zarówno kompozyt 70STNb₂-30YSZ jak i 70STNb₂-30CeO₂ zastosowane jako warstwa funkcjonalna pomiędzy anodą STNb₂ i elektrolitem YSZ prezentują wystarczającą porowatość, by umożliwić dyfuzję paliwa do obszaru granicy trzech faz oraz wykazują dobrą adhezję do podłoża elektrolitowego YSZ.
- We wszystkich kompozytach zastosowanych jako anoda na elektrolicie YSZ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C widoczna jest dyfuzja pierwiastków Sr, Ti i Ce do wnętrza elektrolitu oraz Y i Zr z elektrolitu do kompozytu na głębokość kilku mikrometrów.

Uzyskane wyniki analizy dyfrakcyjnej (rozdział 5.3.1.) oraz obserwacje mikroskopowe (rozdział 5.3.2.) potwierdzają, że kompozyt 70STNb₂-30YSZ wykazuje odpowiednie właściwości strukturalne pozwalające na zastosowanie go jako anody lub warstwy funkcjonalnej między anodą STNb₂ a elektrolitem YSZ w pracującym tlenkowym ogniwie paliwowym. W ten sposób częściowo udowodniono pierwszą tezę rozprawy doktorskiej. Konieczne jest natomiast ograniczenie niepożądanego dyfuzji pierwiastków między anodą kompozytową a elektrolitem np. poprzez wykorzystanie niskotemperaturowych metod osadzania elektrolitu na podłożu anodowym.

5.3.3. Analiza właściwości transportowych wytworzonych kompozytów

Całkowita przewodność elektryczna próbek objętościowych wytworzonych kompozytów zbadana została tradycyjną metodą czteropunktową, zaś przewodność elektryczna kompozytów naniesionych w postaci warstw na podłożu YSZ była zbadana za

pomocą metody van der Pauw. W celu określenia odpowiednich warunków preparatyki umożliwiających zastosowanie danego kompozytu w tlenkowym ogniwie paliwowym przeprowadzono pomiary przewodności elektrycznej próbek redukowanych w wodorze w temperaturach 1200, 1300 i 1400°C przez 10h. Uzyskane wyniki porównano z rezultatami otrzymanymi dla próbek, które były dodatkowo wypiekane w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h przed redukcją. Wyniki przykładowych pomiarów kompozytu 85STNb2-15YSZ przedstawia Rys.46.

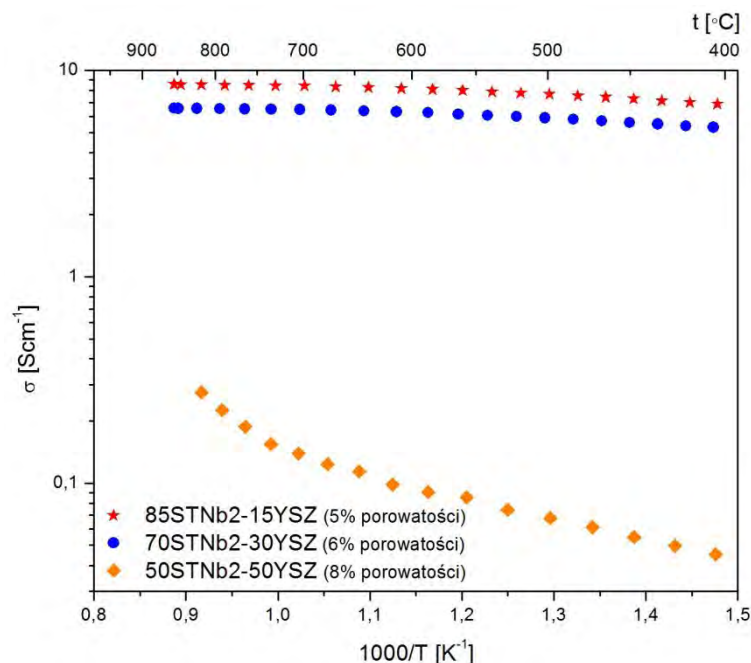


Rys.46: Wykres całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla kompozytów 85STNb2-15YSZ spiekanych/redukowanych w różnych temperaturach

Jak widać, najwyższą przewodność elektryczną w warunkach pracy ogniwa paliwowego (800°C) posiada próbka po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h. Ponadto, jest ona twarda oraz charakteryzuje się wysoką stabilnością mechaniczną i chemiczną w kolejnych cyklach utleniania i redukcji materiału. Próbka zredukowana w temperaturze 1300°C ma dwukrotnie większą porowatość oraz dwukrotnie niższą przewodność elektryczną, zaś wstępny etap spiekania nie podnosi przewodności elektrycznej materiału, mimo zmniejszenia porowatości pastylki. Redukcja w niższych temperaturach skutkuje uzyskaniem próbek kruchych i o przewodności elektrycznej poniżej 1 Scm⁻¹, co wyklucza zastosowanie takiego materiału w ogniwie SOFC. Zgodnie z doniesieniami Tao i Irvina [35] przewodność elektryczna równa 1 Scm⁻¹ jest niezbędna, aby zminimalizować straty omowe w ogniwie. Analogiczne obserwacje zostały poczynione dla kompozytów z tlenkiem ceru. Na podstawie przedstawionych wyników wybrano

temperaturę 1400°C oraz czas 10h jako warunki redukcji wszystkich kolejnych próbek kompozytów przebadanych w niniejszej pracy.

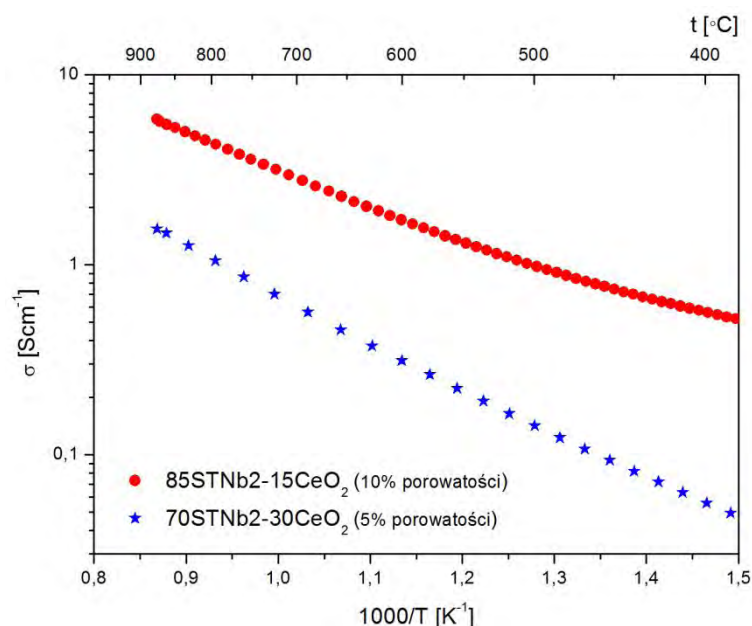
Wykres całkowitej przewodności elektrycznej próbek kompozytów o różnej zawartości YSZ w funkcji odwrotności temperatury przedstawiony został na Rys.47.



Rys.47: Wykres całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla kompozytów xSTNb2-(100-x)YSZ po redukcji w H₂ w temp. 1400°C przez 10h

Najwyższą przewodność elektryczną w temperaturze pracy ogniwa (800°C) posiada kompozyt zawierający najmniej, bo 15% wagowych YSZ (ok. 8 Scm⁻¹), jednak przewodność elektryczna kompozytu zawierającego 30% wagowych tej fazy jest nieznacznie niższa (ok. 6 Scm⁻¹) przy podobnej porowatości próbek. Z kolei przewodność elektryczna kompozytu 50STNb2-50YSZ równa ok. 0,1 Scm⁻¹ w warunkach pracy ogniwa wyklucza możliwość zastosowania tego materiału w tlenkowych ogniwach paliwowych. Jest to bezpośrednio związane z mikrostrukturą próbki. Jak wskazywały obrazy SEM (Rys.33) wytworzonych kompozytów oraz zgodnie z doniesieniami Sudireddiego i współpracowników [128], przy udziale objętościowym fazy YSZ w kompozycie większym niż 30%, zerwaniu ulega wiele ścieżek perkolacyjnych tworzonych przez fazę STNb2 dla transportu elektronów. Skutkuje to znacznym obniżeniem całkowitej przewodności elektrycznej materiału.

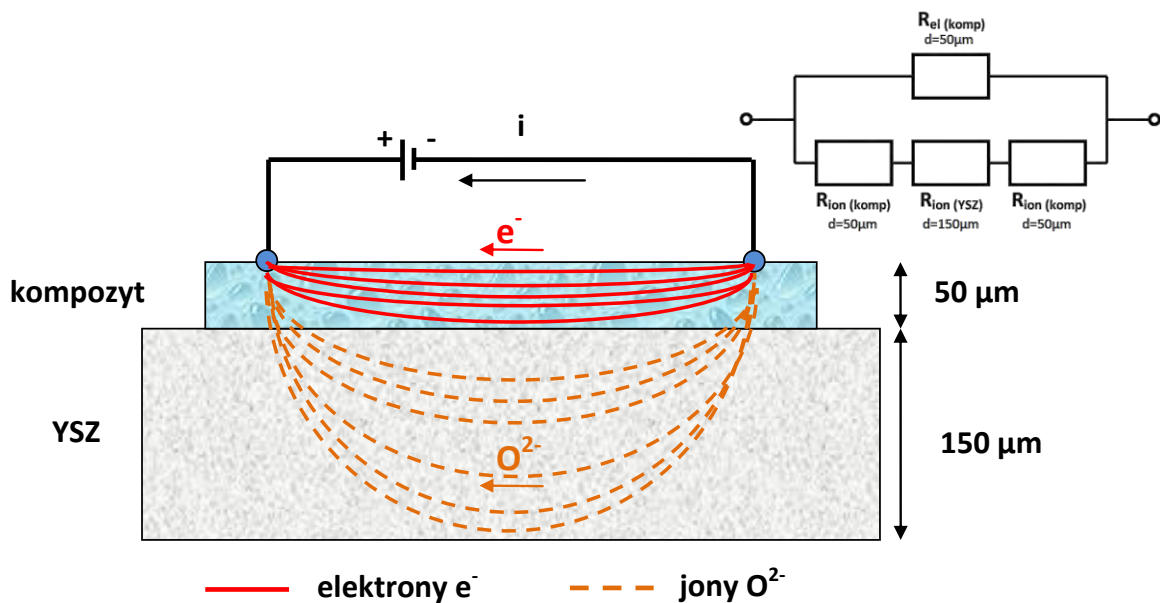
Wykres całkowitej przewodności elektrycznej przykładowych kompozytów zawierających CeO₂ przedstawia Rys.48.



Rys.48: Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla kompozytów $x\text{STNb}_2-(100-x)\text{CeO}_2$ po redukcji w H_2 w temp. 1400°C przez 10h

W temperaturze 800°C zarówno kompozyt $70\text{STNb}_2-30\text{CeO}_2$ jak i $85\text{STNb}_2-15\text{CeO}_2$ spełniają warunek minimalnej przewodności elektrycznej niezbędnej do zastosowania jako anoda w ogniwie SOFC, przy czym w porównaniu z kompozytem z YSZ przewodność elektryczna próbki zawierającej 30% wagowych fazy CeO_2 jonowo jest zdecydowanie niższa. Również w tym przypadku jest to głównie związane z mikrostrukturą próbki, gdzie 70% wagowych fazy przewodzącej elektronowo jest dla tego materiału wartością bliską progowi perkolacji przy przewodnictwie elektronowym.

Zmierzono również przewodność elektryczną kompozytów w postaci porowatych warstw naniesionych na podłoże elektrolitowe YSZ. Obraz przekroju próbki badanej metodą van der Pauw wraz z ideowym schematem transportu nośników ładunku zarówno w warstwie kompozytu jak i w podłożu YSZ przedstawiony został na Rys.49. W układzie tym, oprócz transportu elektronów w warstwie kompozytu, występuje również jednoczesny transport jonów tlenu w podłożu YSZ. W sumie zachodzące procesy mogą zostać opisane za pomocą elektrycznego schematu zastępczego przedstawionego na Rys.49. Schemat ten przedstawia równoległe połączenie oporników reprezentujących rezystancję elektronową warstwy kompozytu oraz szeregowo połączonych oporników reprezentujących rezystancje jonowe warstwy kompozytu oraz podłoża elektrolitowego YSZ. Ze względu na niewielką przewodność jonową warstwy kompozytowej oporniki $R_{\text{ion (komp)}}$ na dolnej gałęzi układu zostają pominięte w obliczeniach. Również przewodność elektronowa elektrolitu YSZ jest pomijalnie mała, dlatego nie została uwzględniona na schemacie (Rys.49).



Rys.49: Schemat ideowy transportu nośników ładunku w półogniwie kompozyt-elektrolit badanym metodą van der Pauw wraz z proponowanym elektrycznym schematem zastępczym

Rezystancję zastępczą takiego układu można zatem wyrazić równaniem:

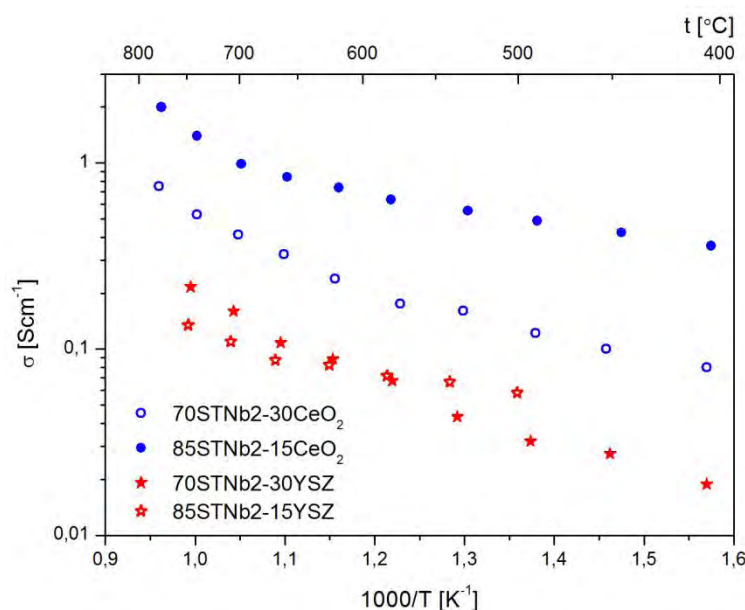
$$\frac{1}{R_{total}} = \frac{1}{R_{el(komp)}} + \frac{1}{R_{ion(YSZ)}} \quad (53)$$

zaś przewodność elektryczną kompozytu wyliczoną z równania (53) opisuje zależność:

$$\sigma_{el(komp)} = \sigma_{total} - \sigma_{ion(YSZ)} \quad (54)$$

gdzie indeks „total” oznacza rezystancję (przewodność) całkowitą próbki, a indeksy „komp” i „YSZ” odnoszą się odpowiednio do warstwy kompozytu i podłoża YSZ.

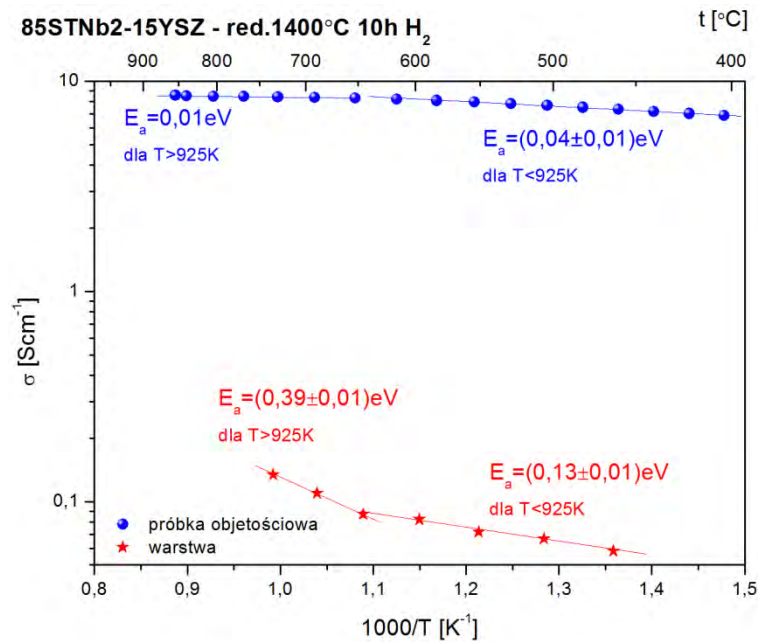
Wykres przewodności elektrycznej warstw kompozytów o średniej grubości 50 μm obliczonej z równania 54 przedstawia Rys.50. Z uzyskanych danych wynika, że przewodność elektryczna badanych warstw w typowej temperaturze pracy ogniwa SOFC (800°C) nieznacznie zależy od udziału wagowego fazy przewodzącej jonowo w kompozycie. Można jednak stwierdzić, że warstwy kompozytów z tlenkiem ceru mają wyższą przewodność elektryczną niż kompozyty z tlenkiem cyrkonu stabilizowanym tlenkiem itru. Przyczyną tego stanu rzeczy może być istnienie składowej elektronowej przewodnictwa w materiałach na bazie CeO₂ w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu.



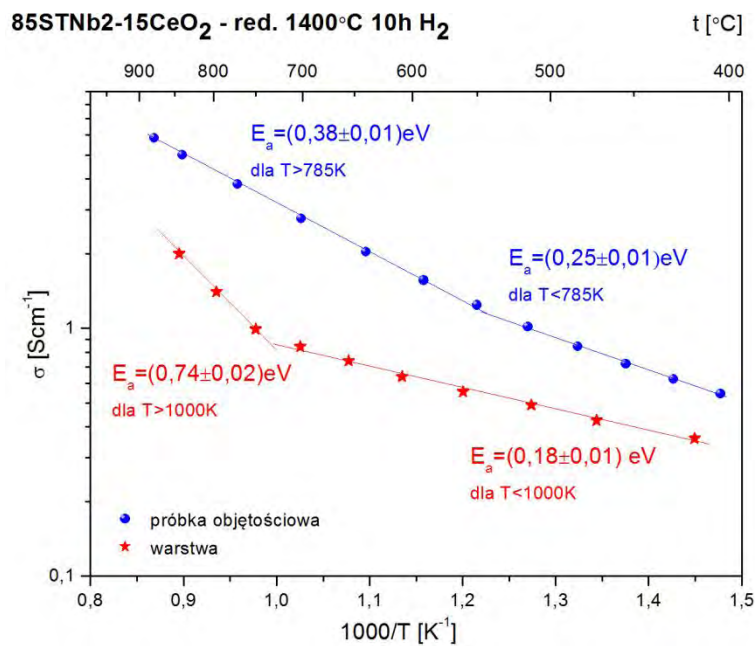
Rys.50: Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla warstw kompozytów $x\text{STNb}_2-(100-x)\text{YSZ}$ oraz $x\text{STNb}_2-(100-x)\text{CeO}_2$ po redukcji w H_2 w temp. 1400°C przez 10h

Ponadto, wyższa całkowita przewodność elektryczna warstw kompozytów z tlenkiem ceru może być również związana z mikrostrukturą tych warstw omawianą w poprzednim podrozdziale. Kompozyty z tlenkiem ceru zastosowane jako anoda, a nie jako warstwa funkcjonalna, charakteryzują się zwiększoną gęstością pod wpływem bezpośredniego kontaktu z paliwem w postaci H_2 . Dodatkowo na ich powierzchni powstaje gęsta warstwa zawierająca dużą ilość tlenku ceru, która na skutek redukcji może przechodzić do ceru metalicznego, jak to było opisywane przy dyskusji wyników dyfrakcyjnych. Wszystkie te efekty mogą być przyczyną wyższej przewodności elektrycznej warstwy kompozytu zawierającego CeO_2 w stosunku do kompozytu zawierającego YSZ. Warto również dodać, że tylko kompozyt $70\text{STNb}_2-30\text{CeO}_2$ osiąga przewodność elektryczną większą niż 1 Scm^{-1} wymaganą w warunkach pracy ogniwa paliwowego [35]. Na tej podstawie można wysnuć wniosek, że pozostałe spośród przebadanych kompozytów nie będą mogły pełnić roli anody, ale mogą doskonale sprawdzić się jako warstwa funkcjonalna między anodą STNb_2 a elektrolitem YSZ. Pełna weryfikacja przydatności materiałów kompozytowych w tlenkowych ogniwach paliwowych została dokonana w dalszej części pracy na podstawie zmierzonych parametrów elektrycznych pracującego ogniwa z anodą kompozytową.

Ciekawe jest również zestawienie wartości przewodności elektrycznej dla próbek objętościowych i warstw kompozytów o tym samym składzie, przedstawione na Rys. 51 i Rys.52.



Rys.51: Porównanie przewodności elektrycznej kompozytu 85STNb2-15YSZ w postaci próbki objętościowej i w postaci warstwy na podłożu YSZ po redukcji w H₂ w temp. 1400°C przez 10h

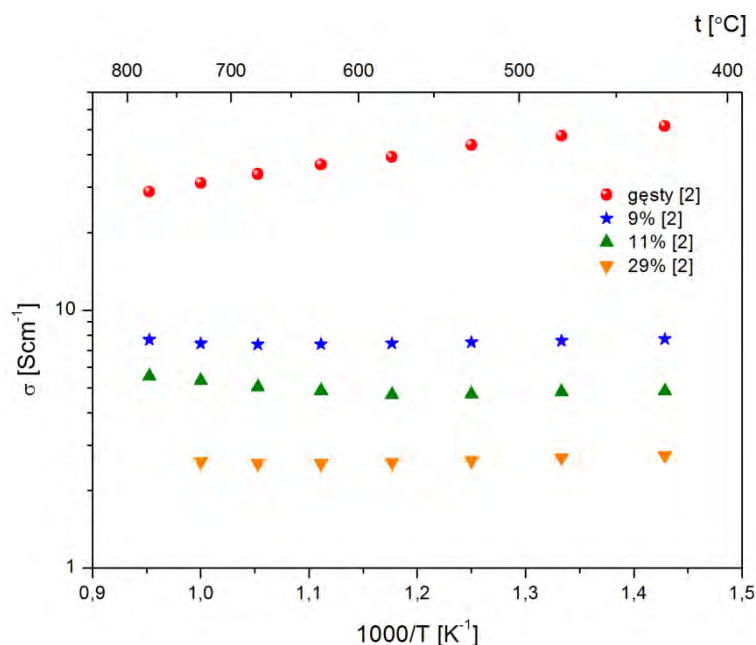


Rys.52: Porównanie przewodności elektrycznej kompozytu 85STNb2-15CeO₂ w postaci próbki objętościowej i w postaci warstwy na podłożu YSZ po redukcji w H₂ w temp. 1400°C przez 10h

Wszystkie spośród przebadanych próbek prezentują charakter przewodnictwa aktywowanego termicznie (rezystancja maleje wraz ze wzrostem temperatury). Różnią się one jednak poziomem przewodnictwa elektrycznego oraz energią aktywacji procesu przewodzenia. Przewodność elektryczna warstwy kompozytu 85STNb2-15YSZ jest o dwa rzędy wielkości niższa niż w przypadku próbki objętościowej, podczas gdy dla kompozytu

85STNb2-15CeO₂ różnica ta jest zaledwie kilkukrotna. Również energia aktywacji procesu przewodzenia dla kompozytów z YSZ jest zdecydowanie niższa niż dla kompozytów z CeO₂. Na wszystkich przedstawionych wykresach przewodności elektrycznej kompozytów w funkcji temperatury (Rys.51 i Rys.52) widoczne są dwa zakresy temperatur, w których zmianie ulega wartość energii aktywacji procesu przewodzenia. W zakresie wyższych temperatur wynosi ona 0,01 eV dla objętościowej próbki 85STNb2-15YSZ oraz (0,38±0,01) eV dla objętościowej próbki 85STNb2-15CeO₂, zaś w przypadku warstw energia aktywacji procesu przewodzenia jest odpowiednio równa (0,39±0,01) eV i (0,74±0,01) eV dla diskutowanych składów. W zakresie niższych temperatur różnice w wartościach energii aktywacji procesu przewodzenia między kompozytami w postaci próbki objętościowej i warstwy również są widoczne, ale są one zdecydowanie mniejsze niż w temperaturach wyższych. Wyjaśnienia otrzymanych wyników badań należałoby szukać we właściwościach każdego ze składników kompozytu oraz w samej specyfice pomiarów przewodności elektrycznej metodą van der Pauw. Warto przypomnieć, że w celu otrzymania warstw o grubości ok. 50 μm pastę kompozytową nanoszono na cienkie, wypieczone wcześniej folie YSZ o grubości ok. 150 μm i po wstępnym wypaleniu w powietrzu w temperaturze 700°C całość zredukowano w suchym wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h, podobnie jak próbki objętościowe. Tym sposobem redukcji ulegały wszystkie komponenty próbek, a nie tylko dominujący składnik kompozytu, czyli tytanian strontu domieszkowany niobem (STNb2). Jednakże wkład składowej elektronowej do całkowitego przewodnictwa YSZ jest na tyle mały (ok. 10⁻⁶-10⁻⁴ Scm⁻¹ w zależności od ciśnienia parcjalnego tlenu), że nie będzie on w ogóle widoczny w zakresie mierzonych wartości przewodności elektrycznej dla kompozytów. Inaczej sytuacja wygląda w przypadku tlenku ceru. Jak już wspomniano, w zakresie niskich ciśnień parcjalnych tlenu materiał ten zaczyna przewodzić elektronowo na skutek zmiany stopnia utlenienia ceru z Ce⁴⁺ na Ce³⁺. Trudno jest jednak porównywać bezwzględne wartości przewodności jonowej i elektronowej tego związku, ponieważ silnie zależą one od zanieczyszczeń obecnych w tlenku ceru oraz od jego mikrostruktury [39,95]. W związku z tym różne doniesienia literaturowe podają zupełnie odmienne wartości przewodności. Bardziej miarodajne jest z kolei porównywanie wartości energii aktywacji przewodnictwa, która powinna znacznie słabiej zależeć od czystości tlenku ceru [39]. Jak wykazał dr hab. inż. Piotr Jasiński [39], energia aktywacji przewodnictwa jonowego CeO₂ w różnych doniesieniach literaturowych mieści się w zakresie 0,6-0,9 eV, zaś energia aktywacji przewodnictwa elektronowego tego materiału oscyluje pomiędzy 1,4 a 2,6 eV.

Jak już wspomniano, analiza wykresów przewodności elektrycznej próbek kompozytów w funkcji odwrotności temperatury przedstawionych na Rys.51 i Rys.52 wskazuje, że wszystkie spośród przebadanych próbek wykazują charakter przewodnictwa aktywowanego termicznie, mimo, że dominującym składnikiem kompozytów jest STNb2. Udział objętościowy fazy STNb2 w kompozycie wynosi 87% dla materiału 85STNb2-15YSZ oraz 89% dla materiału 85STNb2-15CeO₂. Tytanian strontu domieszkowany w 2% molowych niobem po redukcji w temperaturze 1400°C przez 10h w suchym wodorze wykazuje charakter przewodnictwa aktywowanego termicznie jedynie w zakresie niższych temperatur. Jest to związane z mechanizmem polaronowym, w którym elektrony zlokalizowane przeskakują pomiędzy jonami Ti³⁺ i Nb⁴⁺ a Ti⁴⁺ i Nb⁵⁺ [3]. Powyżej pewnej temperatury (ok. 150°C) elektrony stają się zdelokalizowane i dlatego w zakresie wyższych temperatur dominuje mechanizm przewodzenia typowy dla metali [137]. Zależność tą można zaobserwować na Rys.53 ilustrującym zmianę przewodności elektrycznej STNb2 w funkcji odwrotności temperatury dla próbek o różnej porowatości po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h. W miarę zwiększania porowatości próbki STNb2 coraz istotniejszy wpływ na ograniczenie transportu nośników ładunku mają granice międzyziarnowe. W związku z tym, nawet przy porowatości ok. 10%, całkowita przewodność elektryczna materiału spada kilkukrotnie, a mechanizm przewodzenia ponownie staje się mechanizmem aktywowanym termicznie.



Rys.53: Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla objętościowych próbek SrTi_{0,98}Nb_{0,02}O_{3-δ} o różnej porowatości po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h [2]

Warto zwrócić uwagę, że wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury próbki STNb2 o porowatości ok. 10% (Rys.53) jest bardzo zbliżony do wykresu otrzymanego dla objętościowej próbki kompozytu 85STNb2-15YSZ (Rys.51). Jako, że faza YSZ charakteryzująca się bardzo niską przewodnością elektronową nie tworzy ścieżek perkolacyjnych i jest równomiernie rozdystrybuowana w całej objętości kompozytu (Rys.33a), można ją potraktować jak obszary blokujące transport elektronów, podobnie jak to wygląda w przypadku porów w próbce STNb2. Jednakże, poziom przewodnictwa elektrycznego kompozytu odpowiada próbce STNb2 o porowatości ok. 10%, mimo, że kompozyt ma porowatość ok. 5%, a objętościowy udział fazy YSZ wynosi 13%. Przyczyna takiego stanu rzeczy leży w specyfice granic międzyziarnowych tych dwóch materiałów oraz w procesie dyfuzji pierwiastków między składnikami kompozytu, na skutek której może wzrastać składowa elektronowa przewodnictwa ziaren YSZ.

Niższą całkowitą przewodność elektryczną niż 85STNb2-15YSZ oraz wyższe energie aktywacji procesu przewodzenia w całym zakresie badanych temperatur wykazuje objętościowa próbka kompozytu 85STNb2-15CeO₂ (Rys.52). Ma ona porowatość całkowitą równą 10%, a udział objętościowy fazy STNb2 w kompozycie wynosi 11%. Mimo to, poziom przewodności elektrycznej kompozytu jest niższy niż w przypadku próbki STNb2 o porowatości ok. 30% (Rys.53). Związane jest to z mikrostrukturą kompozytu zawierającego tlenek ceru. Jak pokazano na Rys.34, tlenek ceru tworzy podłużne granule, z których w pewnych warunkach mogą powstawać wydłużone ścieżki (Rys.35) oddzielające od siebie ziarna tytanianu strontu. Tym samym morfologia kompozytu 85STNb2-15CeO₂ nie może być bezpośrednio porównywana z morfologią porowatej próbki STNb2, jak to miało miejsce w przypadku kompozytu z YSZ. Co więcej, tlenek ceru charakteryzuje się zdecydowanie wyższą rezystancją elektryczną granic międzyziarnowych niż ziaren [39,95]. Tłumaczone jest to zarówno obecnością zanieczyszczeń (głównie krzemianowych) między ziarnami CeO₂, jak również występowaniem efektu ładunku przestrzennego (ang. *space charge effect*). Efekt ten polega na powstaniu na granicy międzyziarnowej obszaru o dodatnim potencjale [39,95]. W rezultacie, koncentracja wakansów tlenowych ulega zmniejszeniu, co przekłada się na obniżenie przewodności elektrycznej całego materiału. W zakresie wysokich temperatur przewodnictwo po granicach międzyziarnowych znacznie rośnie [95]. Ponadto, w warunkach niskiego ciśnienia parcjalego tlenu w wysokich temperaturach wyraźnie wzrasta składowa elektronowa przewodnictwa tlenku ceru. W związku z tym, wraz ze wzrostem temperatury rośnie też przewodność elektryczna kompozytu 85STNb2-15CeO₂

oraz podwyższeniu ulega energia aktywacji procesu przewodzenia nośników ładunku badanego kompozytu.

Nieco odmiennie należałoby tłumaczyć poziom przewodności oraz obliczone energie aktywacji procesu przewodzenia warstw kompozytów osadzonych na podłożu YSZ (Rys.50, Rys.51 i Rys.52). Rozbieżność poziomu przewodnictwa elektrycznego próbki objętościowej i warstwy tego samego materiału wynika głównie z różnic w mikrostrukturze (zwłaszcza porowatości oraz morfologii granic międzyziarnowych). Z kolei wyższy poziom przewodnictwa elektrycznego warstwy kompozytu $85\text{STNb}_2\text{-}15\text{CeO}_2$ niż kompozytu $85\text{STNb}_2\text{-}15\text{YSZ}$ był już tłumaczony w niniejszym rozdziale przy okazji dyskusji wyników przedstawionych na Rys.50. Bardzo istotne są natomiast różnice w wartościach energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego warstw i próbek objętościowych, które jak dotąd nie były dyskutowane w doniesieniach literaturowych. Analizując wyniki otrzymane dla warstw kompozytów można postawić hipotezę, że w zakresie niższych temperatur dominującym mechanizmem jest przewodnictwo elektronowe w zredukowanej matrycy STNb_2 kompozytu (Rys.49). Tłumaczyłoby to niższą energię aktywacji procesu przewodzenia nośników ładunku we wszystkich badanych próbkach (Rys.51 i Rys.52). Jednocześnie można przypuszczać, że w zakresie wyższych temperatur istotny wkład do całkowitego przewodnictwa wnoszą również pozostałe elementy układu pomiarowego w metodzie van der Pauw, czyli m.in. podłoże YSZ. Energia aktywacji przewodnictwa jonowego w YSZ, zgodnie z doniesieniami Blumenthala i Parka [89] wynosi ok. 0,8 eV. Jeśli zatem w otrzymanych wartościach przewodności elektrycznej dla warstw kompozytów miałby być widoczny również wkład transportu jonów tlenu w podłożu YSZ, to w zakresie wyższych temperatur powinniśmy zaobserwować wzrost energii aktywacji przewodnictwa warstwy kompozytu, podczas gdy dla próbki objętościowej ów wzrost nie powinien mieć miejsca, co jest zgodne z wynikami otrzymanymi dla kompozytu $85\text{STNb}_2\text{-}15\text{YSZ}$. Z drugiej strony, wkład pochodzący od przewodnictwa jonowego podłoża YSZ powinien zostać wyeliminowany dzięki zastosowaniu równania 54 do obliczania przewodności elektrycznej kompozytu. Nie jest więc jednoznaczne, z czego wynikają owe różnice wartości energii aktywacji procesu przewodzenia próbek objętościowych i warstw kompozytów.

Odmiennie nieco wygląda sytuacja z kompozytem $85\text{STNb}_2\text{-}15\text{CeO}_2$. Tu zarówno w warstwie kompozytu, jak i próbce objętościowej obserwowany jest wzrost energii aktywacji w wyższych temperaturach. Ponadto, energia aktywacji procesu przewodzenia kompozytu $85\text{STNb}_2\text{-}15\text{CeO}_2$ jest dwukrotnie wyższa niż kompozytu $85\text{STNb}_2\text{-}15\text{YSZ}$.

Może to być związane z dodatkowym wkładem przewodnictwa elektronowego CeO_2 do całkowitego przewodnictwa kompozytu $85\text{STNb}2\text{-}15\text{CeO}_2$. Tlenek ceru charakteryzuje się energią aktywacji procesu przewodzenia elektronów równą ok. 2,5 eV [95]. Składowa elektronowa przewodnictwa CeO_2 silnie wzrasta w niskim ciśnieniu parcjalnemu tlenu w zakresie wysokich temperatur. Bazując na tych faktach można przypuszczać, że wzrost energii aktywacji objętościowej próbki $85\text{STNb}2\text{-}15\text{CeO}_2$ w wyższych temperaturach jest związany właśnie z przewodnictwem elektronowym tlenku ceru. Natomiast wzrost energii aktywacji warstwy tego kompozytu wynika ze złożenia się mechanizmów transportu elektronów w fazie CeO_2 , jak również transportu jonów tlenu w podłożu YSZ.

Podsumowanie rozdziału 5.3.3.

W niniejszym rozdziale opisano wyniki pomiarów przewodności elektrycznej próbek objętościowych kompozytów przeprowadzonych metodą czteropunktową oraz wyniki pomiarów przewodności elektrycznej kompozytów naniesionych w postaci porowatych warstw na podłożu YSZ wykonanych za pomocą metody van der Pauw. Obliczono również i przeanalizowano wartości energii aktywacji procesu przewodzenia wytworzonych materiałów. Najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań są następujące:

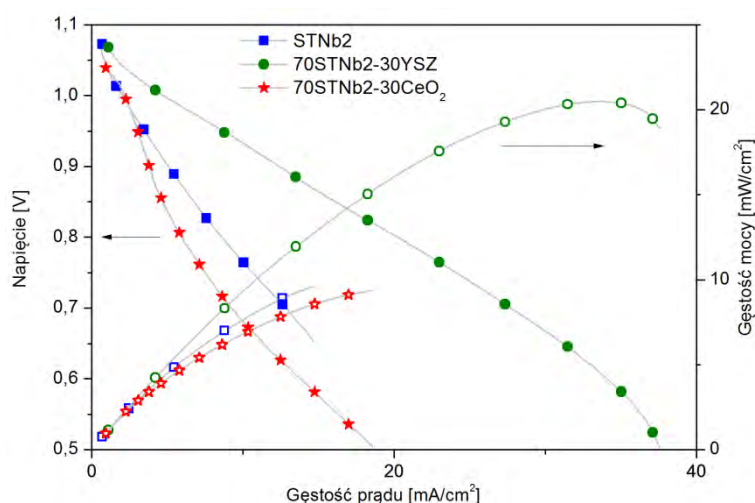
- Redukcja w wodorze w temperaturze równej 1400°C jest konieczna aby wytworzyć objętościowe próbki kompozytów o wysokiej przewodności elektrycznej przy jednoczesnym zachowaniu odpowiedniej twardości i stabilności mechanicznej w warunkach pracy ogniwa paliwowego.
- Tylko próbki objętościowe zawierające co najmniej 70% udziału wagowego fazy STNb2 w kompozycie mają przewodność elektryczną równą co najmniej 1 Scm^{-1} w warunkach pracy ogniwa paliwowego.
- Spośród przebadanych warstw kompozytów tylko kompozyt $85\text{STNb}2\text{-}15\text{CeO}_2$ spełnia wymóg minimalnej przewodności elektrycznej stawiany anodom dla SOFC.
- Przewodność elektryczna warstwy kompozytu $85\text{STNb}2\text{-}15\text{YSZ}$ jest o dwa rzędy wielkości niższa niż w przypadku próbki objętościowej, zaś dla kompozytu $85\text{STNb}2\text{-}15\text{CeO}_2$ różnica ta jest zaledwie kilkukrotna.
- Energia aktywacji procesu przewodzenia dla kompozytów STNb2-YSZ jest zdecydowanie niższa niż dla kompozytów z $\text{STNb}2\text{-CeO}_2$ i dodatkowo zmienia się w zależności od temperatury. Wyraźny wzrost energii aktywacji procesu przewodzenia kompozytów $\text{STNb}2\text{-CeO}_2$ w wyższych temperaturach wynika z

wkładu przewodnictwa elektronowego tlenku ceru do całkowitego przewodnictwa elektrycznego kompozytu w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu.

Uzyskane wyniki analizy właściwości transportowych wytworzonych kompozytów wskazują, że zarówno próbki objętościowe 70STNb2-30YSZ, 85STNb2-15YSZ, jak i 70STNb2-30CeO₂ oraz 85STNb2-15CeO₂ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C spełniają wymóg minimalnej przewodności elektrycznej równej co najmniej 1 Scm⁻¹ stawiany anodom dla SOFC. Jednakże spośród kompozytów naniesionych w postaci porowatej warstwy na podłoże YSZ tylko kompozyt 85STNb2-15CeO₂ spełnia powyższe wymaganie. Na tej podstawie można wnioskować, że wytworzone kompozyty lepiej sprawdzą się jako warstwa funkcjonalna między anodą STNb2 a elektrolitem YSZ, niż jako sama anoda. W ten sposób, w połączeniu z wnioskami wynikającymi z analizy dyfrakcyjnej i obserwacji mikroskopowych wytworzonych kompozytów udowodniono pierwszą tezę rozprawy doktorskiej. Przeprowadzono również analizę oraz próbę interpretacji wartości energii aktywacji procesu przewodzenia w badanych kompozytach, co jak dotąd było zagadnieniem pomijanym w doniesieniach literaturowych na temat tego typu związków.

5.3.4. Analiza właściwości ogniw paliwowych z wykorzystaniem kompozytów

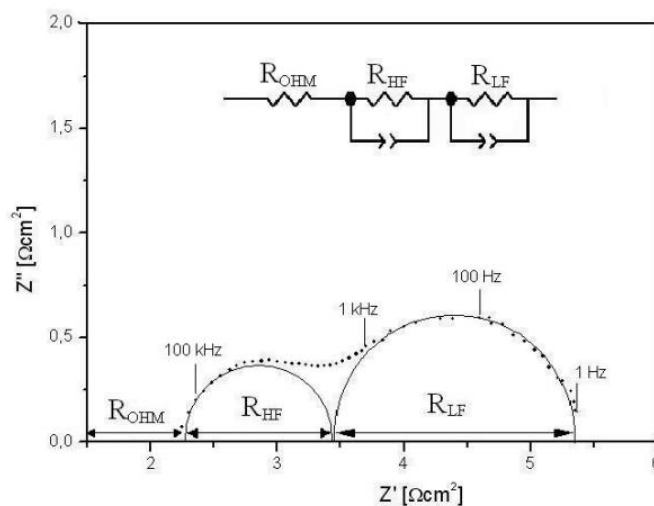
Wytworzone materiały kompozytowe zostały przetestowane w tlenkowym ogniwie paliwowym, gdzie zastosowano je jako materiał anodowy. Wybrane wyniki badań zostały opublikowane w pracy [126]. Zestawienie przykładowych charakterystyk prądowo-napięciowych oraz wykresów gęstości mocy tych ogniw przedstawia Rys.54.



Rys.54: Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wykresy gęstości mocy ogniw z różnymi anodami zmierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H₂:3%H₂O

Uzyskane wartości napięcia otwartego obwodu (OCV) wynoszą ok. 1,07 V i są bliskie wartości wynikającej z równania Nernsta. Wykresy gęstości mocy ogniwa z anodą STNb2 oraz z anodą 70STNb2-30CeO₂ mają bardzo zbliżony przebieg. Zastosowanie kompozytu z tlenkiem ceru nawet minimalnie obniża osiągi ogniwa. Jest to najprawdopodobniej związane z dużym zagęszczeniem tego typu anody, a co za tym idzie, znaczącym ograniczeniem dyfuzji paliwa wodorowego. Ponadto, opisywana wcześniej separacja faz z kompozycie wyklucza ewentualną zaletę w postaci zwiększonej długości granicy trzech faz, którą miał za sobą nieść kompozyt zamiast materiału jednofazowego. Należy również wspomnieć, że bardzo niepożądanym efektem z punktu widzenia funkcjonowania ogniwa może mieć dyfuzja ceru, strontu i tytanu do wnętrza elektrolitu YSZ, opisywana przy okazji dyskusji wyników EDX. Skutkuje ona wprowadzeniem składowej elektronowej do całkowitej przewodności elektrolitu, co może istotnie obniżyć parametry prądowe takiego ogniwa.

W celu rozróżnienia procesów o różnych stałych czasowych zachodzących w ogniwie paliwowym przeprowadzone zostały pomiary metodą spektroskopii impedancyjnej. Wzorcowy wykres impedancyjny dla ogniwa w postaci tzw. wykresu Nyquista oraz układ zastępczy wykorzystywany do analizy tego typu ogniwa przedstawia Rysunek 55:

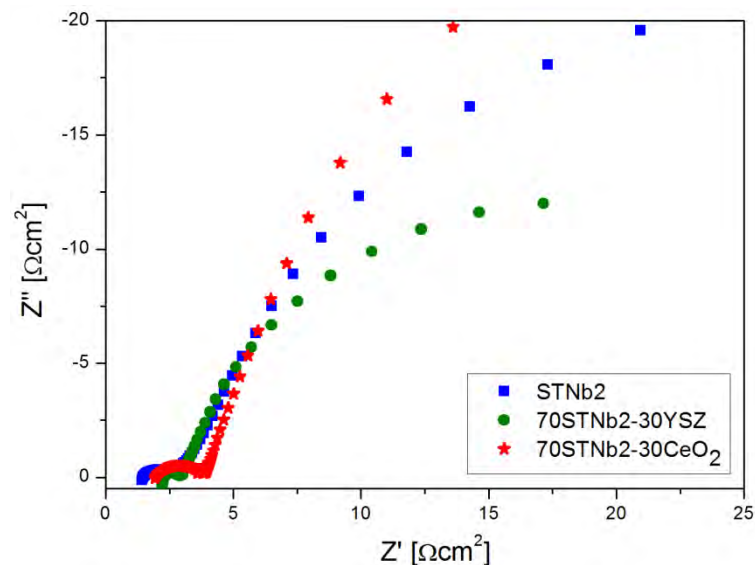


Rys.55: Wzorcowy wykres impedancyjny ogniwa paliwowego mierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze 97%H₂:3%H₂O wraz układem zastępczym [138]

Przy wartości części urojonej impedancji $Z''=0\Omega$ na osi rzeczywistej impedancji Z' odczytywane są wartości poszczególnych rezystancji: R_{OHM} – rezystancja omowa całego układu oraz R_{HF} – rezystancja wysokoczęstotliwościowa i R_{LF} – rezystancja niskoczęstotliwościowa, obie składające się na tzw. rezystancję polaryzacyjną. Rezystancja

polaryzacyjna najczęściej opisuje procesy elektrodowe zachodzące w ogniwie, a więc procesy elektrochemiczne oraz te związane z transportem substratów i produktów reakcji. Elektryczny układ zastępczy, który wykorzystuje się przy analizie tego typu wykresów impedancyjnych składa się z rezystancji szeregowej (R_{OHM}) oraz szeregowego połączenia dwóch równoległych obwodów typu R-CPE (**R**esistor – opornik oraz **C**onstant **P**hase **E**lement – element o stałym kącie fazowym). Z wielkości CPE można wyliczyć następnie wartość pojemności elektrycznej. Mimo, że bezpośrednia separacja procesów anodowego i katodowego na wykresie impedancyjnym jest bardzo skomplikowana [139], a zastosowany model zastępczy nie daje pełnego obrazu zjawisk zachodzących w ogniwie, jest on jednak bardzo często stosowany w literaturze. W niniejszej pracy miał on posłużyć do podstawowej analizy zjawisk zachodzących w ogniwie, a tym samym do dokonania analizy porównawczej wytworzonych materiałów.

Zestawienie przykładowych wykresów impedancyjnych dla ogniw wykorzystujących różne materiały anody przedstawia Rysunek 56. Wartości składowych rezystancji obliczone na podstawie tych wykresów widoczne są w Tabeli 5.



Rys.56: Wykresy impedancyjne ogniw z różnymi anodami zmierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze 97%H₂:3%H₂O

Tabela 5: Wartości składowych rezystancji ogniwa paliwowego wyznaczone z wykresów impedancyjnych oraz maksymalne gęstości mocy uzyskane dla ogniw o różnych materiałach anodowych, mierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H₂:3%H₂O

Rodzaj anody w ogniwie	Mierzone przy OCV			Maksymalna gęstości mocy [mW/cm ²]
	R_{OHM} [Ωcm ²]	R_{HF} [Ωcm ²]	R_{LF} [Ωcm ²]	
STNb2	1,5	1,1	50,0	12,0
70STNb2-30YSZ	2,3	0,6	30,2	20,5
70STNb2-30CeO ₂	2,0	1,9	63,0	9,5

W przypadku wszystkich prezentowanych ogniw wartość rezystancji omowej (R_{OHM}) jest zbliżona. Największy wkład do rezystancji omowej wnoszą rezystancja elektrolitu oraz doprowadzeń elektrycznych. W przypadku elektrolitu o grubości ok. 0,8 mm i przewodności elektrycznej równej $0,035 \text{ Scm}^{-1}$ w temperaturze 800°C obliczona rezystancja wynosi ok. $2,3 \Omega\text{cm}^2$, co jest wartością zbliżoną do tych uzyskiwanych z wykresów impedancyjnych. Ewentualne odstępstwa od wartości obliczonej wynikają zarówno z niewielkich różnic grubości podłoży elektrolitowych, jak również wkładu rezystancji omowej materiału anodowego do wartości R_{OHM} wyznaczonej na podstawie wykresów impedancyjnych. Rezystancja wysokoczęstotliwościowa (R_{HF}) dla wszystkich przebadanych próbek jest porównywalna, z kolei rezystancja niskoczęstotliwościowa (R_{LF}) silnie zależy od materiału anody. Obserwacje te są zgodne z wynikami badań Laurencina i współpracowników przeprowadzonymi na ogniwach opartych na podłożu elektrolitowym [139]. Donoszą oni, że zmiany mikrostruktury anody zachodzące w kolejnych cyklach redoks są widoczne właśnie w obszarze niskich częstotliwości, więc na tej podstawie można wnioskować, że to drugie półkole na wykresie Nyquista będzie decydowało o ocenie materiału anodowego.

Otrzymane wyniki wskazują, że zastosowanie kompozytu 70STNb2-30YSZ zamiast STNb2 jako anody daje najlepsze rezultaty. W porównaniu z wynikami dla STNb2 wartość R_{LF} zostaje obniżona prawie dwukrotnie, a gęstość mocy wzrasta prawie dwa razy. Wynika to z wprowadzenia składowej jonowej przewodnictwa, a tym samym ze zwiększenia długości trzech faz. W konsekwencji, dużo wydajniejszy jest proces elektrochemicznego utleniania wodoru na anodzie. Gorsze natomiast rezultaty, w porównaniu z anodą STNb2, przyniosło zastosowanie kompozytu 70STNb2-30CeO₂. Rezystancja niskoczęstotliwościowa takiego ogniwa w porównaniu z ogniwem z STNb2 jest o ponad 25% wyższa, zaś powierzchniowa rezystancja właściwa wzrasta o prawie 35%. Jednocześnie zmierzona maksymalna gęstość mocy ogniwa jest o 20% niższa. Przyczyna takich wyników leży głównie w mikrostrukturze anody kompozytowej 70STNb2-30CeO₂. Jak wykazano w poprzednich rozdziałach niniejszej pracy, anoda ta po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h charakteryzuje się dużą gęstością, uniemożliwiającą sprawną dyfuzję gazu do granicy z elektrolitem. Ponadto, granica trzech faz w przypadku tego kompozytu jest krótsza niż dla 70STNb2-30YSZ. Wynika to z faktu, że czysty tlenek ceru pod wpływem redukcji w wysokiej temperaturze posiada wysoką składową elektronową przewodnictwa, a ponadto dyfuzja Ce i Zr między elektrolitem i kompozytem oraz między składnikami samego kompozytu również zwiększa przewodnictwo elektronowe układu kosztem

przewodnictwa jonowego. W konsekwencji wzrasta rezystancja polaryzacyjna procesu anodowego oraz maleje gęstość mocy pracującego ogniwa paliwowego.

Podsumowanie rozdziału 5.3.4.

W niniejszym rozdziale opisano wyniki pomiarów parametrów pracy ogniw paliwowych, w których kompozyty pełniły rolę anody. Najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań są następujące:

- Zastosowanie kompozytu 70STNb2-30YSZ jako anody prowadzi do dwukrotnego zwiększenia gęstości mocy ogniwa oraz prawie dwukrotnego zmniejszenia składowej niskoczęstotliwościowej rezystancji polaryzacyjnej w stosunku do ogniwa z jednofazową anodą STNb2.
- Zastosowanie kompozytu 70STNb2-30CeO2 nie poprawia parametrów pracy ogniwa paliwowego w stosunku do ogniwa z jednofazową anodą STNb2.

Tym samym można stwierdzić, że udowodniona została teza druga rozprawy doktorskiej.

5.3.5. Zastosowanie teoretycznych modeli z teorii perkolacji w odniesieniu do badanych kompozytów

We wstępie teoretycznym do niniejszej rozprawy przedstawiono podstawy teorii perkolacji wraz z jej przykładowymi zastosowaniami w odniesieniu do układów nieuporządkowanych, w tym głównie do materiałów dla ogniw paliwowych. Zaprezentowano przykładowe modele teoretyczne, za pomocą których można obliczyć wybrane parametry elektryczne układów dwuskładnikowych. W niniejszym rozdziale modele te posłużą do obliczenia całkowitej przewodności elektrycznej kompozytów w różnych temperaturach dla różnych udziałów objętościowych składników STNb2, YSZ oraz CeO₂ w kompozycie.

Jako pierwszy przyjęto model zaproponowany przez Asta [111] w oparciu o tzw. teorię perkolacji dla ośrodka efektywnego (ang. *effective-medium percolation theory*, EMPT). Przy założeniu, że niejednorodne otoczenie danej cząstki można zastąpić poprzez ośrodek efektywny Ast w pracy [111] sformułował wyrażenie, za pomocą którego można obliczyć efektywną rezystancję układu dwuskładnikowego (równanie 35):

$$\rho_m = \frac{4\rho_1\rho_2}{\rho_1(3V_2 - 1) + \rho_2(3V_1 - 1) + \{[\rho_1(3V_2 - 1) + \rho_2(3V_1 - 1)]^2 + 8\rho_1\rho_2\}^{\frac{1}{2}}} \quad (35)$$

gdzie ϱ_1 i ϱ_2 są rezystancjami składników 1 i 2, zaś V_1 i V_2 są ułamekami objętościowymi składników 1 i 2.

Drugim rozważanym modelem był zaproponowany przez Wu oraz Liu [112] model do obliczania przewodności elektrycznej materiałów kompozytowych o dowolnej liczbie faz, również bazujący na modelu EMPT. Zakłada on, że każda z faz kompozytu składa się z ziaren o różnym rozmiarze i kształcie, które z jednakowym prawdopodobieństwem mogą zająć dowolne położenie w całej próbce. Autorzy formułują następujące wyrażenie [112] opisujące efektywną przewodność elektronową dla kompozytu dwuskładnikowego (równanie 37):

$$\sigma_e = \frac{3(V_1\sigma_1 + V_2\sigma_2) - (\sigma_1 + \sigma_2) + \sqrt{[3(V_1\sigma_1 + V_2\sigma_2) - (\sigma_1 + \sigma_2)]^2 + 8\sigma_1\sigma_2}}{4} \quad (37)$$

gdzie σ_1 i σ_2 są wartościami przewodności elektronowej odpowiednio fazy 1 i fazy 2, a V_1 i V_2 wyrażają ułamki objętościowe składników 1 i 2 w kompozycie.

Analogicznie można obliczyć przewodność jonową kompozytu, zaś całkowita przewodność elektryczna jest sumą poszczególnych składowych przewodnictw:

$$\sigma_{total} = \sigma_e + \sigma_i \quad (38)$$

Trzecim analizowanym modelem był zaproponowany przez Kirkpatricka [109] model bazujący na tzw. przybliżeniu ośrodka efektywnego (ang. *effective-medium approximation*, EMA), rozszerzony na perkolację sieci wiązań o przypadkowo zdefiniowanych wartościach przewodnictwa. Kirkpatrick proponuje następujące wyrażenie na przewodność elektryczną sieci w perkolacji dla wiązań (równanie 36):

$$\sigma_m = \frac{\left(\frac{zp}{2} - 1\right)\sigma_1 + \left[\frac{z}{2}(1-p) - 1\right]\sigma_2}{z-2} + \sqrt{\frac{\left\{\left(\frac{zp}{2} - 1\right)\sigma_1 + \left[\frac{z}{2}(1-p) - 1\right]\sigma_2\right\}^2 + 2(z-2)\sigma_1\sigma_2}{z-2}} \quad (36)$$

gdzie z jest liczbą wiązań przypadających na każdy węzeł sieci, a σ_1 i σ_2 są wartościami przewodności wiązań w sieci dla każdego ze składników ($\sigma_1 \gg \sigma_2$), występujących odpowiednio z prawdopodobieństwem p oraz $p-1$.

Przeprowadzono analizę przydatności modeli 1-3 do opisu przewodnictwa kompozytu 70STNb2-30YSZ po procesie redukcji w temperaturze 1400°C badanego w atmosferze wodoru w temperaturze 800°C. Parametry niezbędne do obliczeń za pomocą modelu Asta [111] w podanych warunkach wynoszą odpowiednio:

$$V_1 = V_{STNb2} = 0,73$$

$$V_2 = V_{YSZ} = 0,27$$

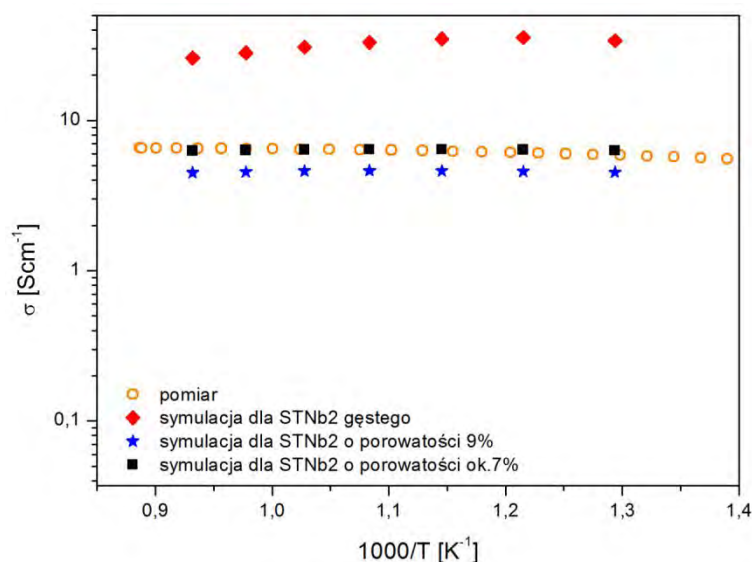
$$\sigma_1 = \sigma_{STNb2} = 44 \text{ Scm}^{-1} \text{ (dla gęstej matrycy STNb2 [2])}$$

$$\sigma_2 = \sigma_{YSZ} = 0,032 \text{ Scm}^{-1} \text{ [89]}$$

$$\rho_1 = \rho_{\text{STNb2}} = \sigma_{\text{STNb2}}^{-1} = 0,023 \Omega\text{cm}$$

$$\rho_2 = \rho_{\text{YSZ}} = \sigma_{\text{YSZ}}^{-1} = 33 \Omega\text{cm}$$

Przyjęto, że przewodność jonowa składnika STNb2, podobnie jak przewodność elektronowa składnika YSZ, są pomijalnie małe. Z obliczeń przeprowadzonych w oparciu o równanie 35 wynika, że kompozyt 70STNb2-30YSZ w podanych warunkach powinien mieć rezystancję elektryczną równą ok. 0,038 Ωcm , a więc przewodność elektryczną równą ok. 26 Scm^{-1} . Jednakże zmierzona wartość przewodnictwa kompozytu 70STNb2-30YSZ w tych warunkach wynosi ok. 6,5 Scm^{-1} . Jeśli z kolei uwzględnia się porowatość całkowitą materiału, a objętość porów doda się do objętości YSZ jako fazy dielektrycznej dla elektronów, to obliczone w ten sposób przewodności elektryczne będą odpowiednio wynosiły 32, 22 i 8,4 Scm^{-1} dla kompozytów 85STNb2-15YSZ, 70STNb2-30YSZ oraz 50STNb2-50YSZ. Również tym razem wartości wynikające z modelu są znacznie wyższe o wartości zmierzonych (Rys.47). W związku z tym przyjęto koncepcję, aby w obliczeniach bezpośrednio nie uwzględniać objętości porów. Założono natomiast, że wpływ porów będzie uwzględniony w wartościach przewodności elektrycznej matrycy STNb2, która w zależności od porowatości charakteryzuje się różnym poziomem przewodnictwa elektrycznego (Rys.53). Analizę na bazie modelu Asta [111] przeprowadzono dla wyników badań z zakresu temperatury 500-800°C. Otrzymane wyniki przedstawiono na Rys.57 w postaci wykresu przewodności elektrycznej kompozytu 70STNb2-30YSZ o różnej porowatości matrycy STNb2 w funkcji odwrotności temperatury:



Rys.57: Przewodność elektryczna kompozytu 70STNb2-30YSZ w funkcji odwrotności temperatury zasymulowana w modelu Asta [111] dla różnych przewodności elektrycznych matrycy STNb2

Uzyskane dane wskazują (♦ na Rys.57), że symulacja przeprowadzona w oparciu o model Asta [111] przy założeniu wartości przewodności elektrycznej matrycy dla gęstego STNb2 (Rys.53) nie odzwierciedla wyników pomiarów elektrycznych kompozytu 70STNb2-30YSZ. Następnie do modelu wprowadzono dane $\sigma_1 = \sigma_{\text{STNb2}}$ odpowiadające przewodności elektrycznej matrycy STNb2 o porowatości ok. 9% (Rys.53). Uzyskany tym razem poziom przewodnictwa elektrycznego kompozytu 70STNb2-30YSZ (★ na Rys.57) jest niższy niż wynikający z pomiarów. W związku z tym przyjęto nowe wartości przewodności elektrycznej matrycy STNb2 odpowiadające porowatości ok. 7%. Zasymlowane w ten sposób z modelu Asta [111] wartości przewodności elektrycznej kompozytu (■ na Rys.57) wykazują bardzo dobrą zgodność z danymi uzyskanymi z pomiarów przewodnictwa elektrycznego objętościowej próbki kompozytu 70STNb2-30YSZ. Wyznaczona w ten sposób wartość przewodnictwa elektrycznego matrycy STNb2 dająca najlepsze dopasowanie danych wynikających z modelu Asta [111] oraz z pomiarów doświadczalnych posłużyła następnie do zasymlowania zależności przewodności elektrycznej kompozytów STNb2-YSZ w temperaturze 800°C przy różnym udziale objętościowym fazy STNb2 w kompozycie na podstawie wszystkich trzech modeli. W tym celu do obliczeń przyjęto dodatkowe następujące wartości:

$$\sigma_{\text{el}(1)} = \sigma_{\text{el}(\text{STNb2})} = 10,5 \text{ Scm}^{-1} \text{ (dla STNb2 o porowatości ok. 7\%)}$$

$$\sigma_{\text{el}(2)} = \sigma_{\text{el}(\text{YSZ})} = 5 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1} \text{ [89]}$$

$$\sigma_{\text{ion}(1)} = \sigma_{\text{ion}(\text{STNb2})} = 2 \times 10^{-6} \text{ Scm}^{-1} \text{ [140]}$$

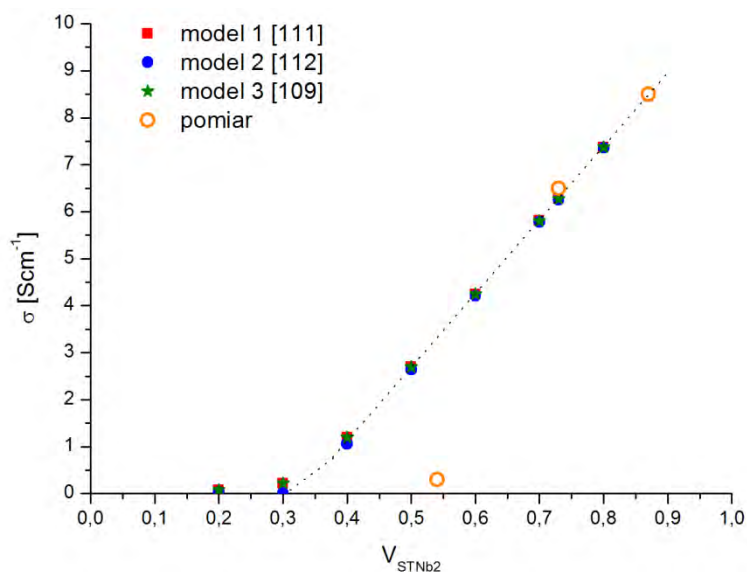
$$\sigma_{\text{ion}(2)} = \sigma_{\text{ion}(\text{YSZ})} = 0,032 \text{ Scm}^{-1} \text{ [89]}$$

$$p = V_1 = V_{\text{STNb2}} = 0,73$$

$$z = 6 \text{ (średnia liczba koordynacyjna najczęściej przyjmowana w literaturze [115])}$$

Ze względu na to, że wartość $\sigma_{\text{el}(\text{STNb2})}$ jest przynajmniej o dwa rzędy większa od pozostałych trzech składników przewodnictwa, to wynik obliczeń zależy praktycznie tylko od wartości $\sigma_{\text{el}(\text{STNb2})}$ oraz od udziału objętościowego fazy STNb2 w kompozycie.

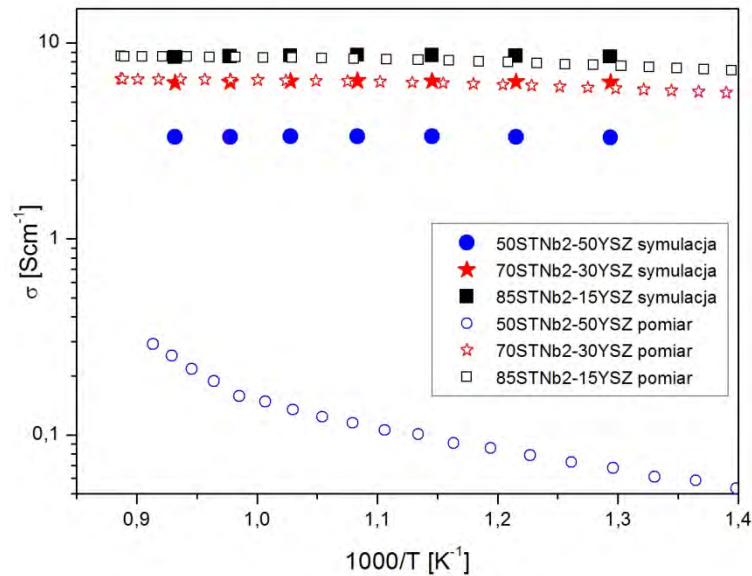
Uzyskane wyniki zaprezentowano na Rys.58. Jak wskazuje Rys.58, wartości całkowitej przewodności elektrycznej wynikające ze wszystkich analizowanych modeli [109,111,112] wykazują pełną zgodność. Mimo, że każdy z nich opierał się o inną zależność teoretyczną, to wszystkie bazują na teorii EMA lub EMPT, która z kolei jest modyfikacją teorii EMA. W związku z tym dla tych samych wartości wejściowych modele te mogą prowadzić do bardzo zbliżonych wyników.



Rys.58: Przewodność elektryczna kompozytu 70STNb2-30YSZ w temperaturze 800°C w funkcji ułamka objętościowego fazy STNb2 w kompozycie dla trzech modeli teoretycznych [109,111,112]

Na Rys.58 naniesiono również wartości całkowitej przewodności elektrycznej zmierzone dla kompozytów 50STNb2-50YSZ, 70STNb2-30YSZ oraz 85STNb2-15YSZ. Przewodności elektryczne kompozytu 70STNb2-30YSZ ($V_{STNb2}=0,73$) oraz kompozytu 85STNb2-15YSZ ($V_{STNb2}=0,87$) są zgodne z linią trendu wskazywaną przez modele teoretyczne [109,111,112], jednak kompozyt 50STNb2-50YSZ ($V_{STNb2}=0,54$) wyraźnie od tej zależności odstaje. Zgodnie z modelami teoretycznymi [109,111,112] próg perkolacji dla przewodności elektrycznej kompozytu STNb2-YSZ wynosi ok. $p_c=V_{STNb2}=0,3$ zawartości objętościowej fazy STNb2 w kompozycie. Jednakże zmierzone wartości przewodności elektrycznej wskazują, że powstanie ścieżki perkolacyjnej następuje dopiero dla $V_{STNb2}>0,5$. W celu zweryfikowania, czy owa rozbieżność między mierzonymi wartościami przewodności elektrycznej a wartościami obliczonymi z modeli teoretycznych występuje również w innych niż 800°C temperaturach, przeprowadzono analizę w zakresie 500-800°C. Jako model teoretyczny przyjęto model Asta [111]. Zależność obliczonych i zmierzonych wartości przewodności elektrycznej kompozytów o różnych proporcjach wagowych faz składowych przedstawia Rys.59. Z Rys.59 wynika, że dla kompozytów 70STNb2-30YSZ i 85STNb2-15YSZ zarówno zmierzona przewodność elektryczna, jak i ta wynikająca z modelu teoretycznego [111] wykazują dobrą zgodną w całym zakresie analizowanych temperatur. W obu tych kompozytach zawartość objętościowa fazy STNb2 jest powyżej progu perkolacji, a przewodnictwo elektryczne kompozytu jest zdominowane głównie przez przewodnictwo elektronowe matrycy STNb2. Z kolei w przypadku kompozytu 50STNb2-50YSZ istnieje bardzo duża rozbieżność pomiędzy wartościami

przewodnictwa elektrycznego obliczonymi teoretycznie z wartościami zmierzonymi doświadczalnie. Różnica ta dodatkowo wzrasta w zakresie niższych temperatur.



Rys.59: Porównanie przewodności elektrycznych kompozytów STNb2-YSZ w funkcji odwrotności temperatury zasymulowanych w modelu Asta [111] z danymi pomiarowymi

Na podstawie otrzymanych zależności można wyciągnąć wnioski, że żaden z analizowanych teoretycznych modeli perkolacyjnych nie uwzględnia w sposób pełny parametrów wpływających na przewodność elektryczną kompozytów STNb2-YSZ w szerokim zakresie składów. Po pierwsze, modele te nie uwzględniają bezpośrednio istnienia porów w kompozycie, które są drugą dielektryczną fazą z punktu widzenia przewodnictwa elektronowego, a co więcej dość często charakteryzują się niejednorodną geometrią. Po drugie, jak zostało wykazane w pracy naszego zespołu [2] oraz jak dyskutowano w rozdziale 5.3.3. pracy, przewodność elektryczna matrycy STNb2 silnie zależy od jej porowatości [2]. W miarę zwiększania porowatości granice międzyziarnowe coraz bardziej ograniczają transport elektronów w domieszkowanym donorowo tytanianie strontu, powodując tym samym spadek przewodności elektrycznej oraz zmianę charakteru przewodnictwa w odniesieniu do próbki gęstej. Nie jest więc jednoznaczne, jaką przewodność elektryczną matrycy należy uwzględniać w modelach teoretycznych. Po trzecie, jak wykazano w rozdziale 5.3.2. pracy, w atmosferze wodoru w wysokich temperaturach pomiędzy ziarnami kompozytu zachodzi niepożądana dyfuzja Sr, Ti, Y oraz Zr. Na skutek dyfuzji istotnie zmieniają się parametry elektryczne faz składowych w kompozycie. Przykładowo, może wzrastać składowa elektronowa przewodnictwa elektrycznego YSZ (dyfuzja Ti do YSZ) oraz STNb2 (dyfuzja Y do STNb2), jednak jednocześnie może powstawać wysokooporowa faza SrZrO₃ (dyfuzja Sr do YSZ oraz Zr

do STNb2). Dyfuzja ta może również istotnie modyfikować granice międzyziarnowe w kompozycie. Każdy z wymienionych czynników istotnie wpływa na parametry elektryczne materiału i tym samym może tłumaczyć zwiększenie progu perkolacji w kompozytach STNb2-YSZ.

Analogicznie sytuacja wygląda w przypadku kompozytów STNb2-CeO₂. Tu również rozważane modele teoretyczne nie ilustrują w pełni zachowania parametru, jakim jest przewodność elektryczna tego materiału. Warto podkreślić, że poza czynnikami diskutowanymi dla STNb2-YSZ, właściwości elektryczne kompozytu na bazie tlenku ceru są dodatkowo modyfikowane za sprawą dyfuzji ceru do fazy STNb2. Ponadto, kompozyt ten w warunkach redukujących jest bardzo niestabilny mechanicznie przy zawartości objętościowej tlenku ceru w kompozycie wynoszącej już ok. $V_{\text{CeO}_2} \geq 0,20$. Uniemożliwia to przeprowadzenie pomiarów elektrycznych w szerszym zakresie składów i tym samym określenie doświadczalnego progu perkolacji dla zawartości objętościowej tlenku ceru w kompozycie.

Podsumowanie rozdziału 5.3.5.

W niniejszym rozdziale obliczono wartości przewodności elektrycznej kompozytów na bazie tytanianu strontu w oparciu o trzy wybrane modele z teorii perkolacji. Zagadnienie to jest niezwykle ważne, ponieważ taka analiza dla kompozytów z tytanianem strontu nie była jeszcze prowadzona. Większość prac, które można znaleźć w bazach czasopism naukowych, odnosi się do cermetu niklowego.

Wykazano, że analiza polegająca na włączeniu objętości porów do objętości zajmowanej przez fazę YSZ daje wynik trzykrotnie większy od wartości przewodności elektrycznej zmierzonej doświadczalnie. Dowiedziono w ten sposób, że ilościowe uwzględnienie objętości porów jako fazy dielektrycznej w kompozycie nie jest wystarczającym czynnikiem korygującym dla analizowanych modeli. Natomiast potraktowanie fazy STNb2 w kompozycie jako zdefektowanego porami materiału o obniżonym przewodnictwie elektrycznym pokazało, że wartości przewodności elektrycznej obliczonej na podstawie modeli teoretycznych wykazują zgodność z danymi doświadczalnymi przy niewielkim udziale objętościowym faz YSZ lub CeO₂ (maks. 30%) w kompozycie. Jednocześnie, obliczona z modeli teoretycznych wartość progu perkolacji dla przewodnictwa elektrycznego (ok. 30% objętościowych fazy STNb2 w kompozycie) jest zdecydowanie niższa niż ta wyznaczona doświadczalnie (ponad 50% objętościowych fazy STNb2 w kompozycie). Rozbieżności te wynikają głównie z faktu, że zastosowane modele

teoretyczne nie uwzględniają roli granic międzyziarnowych i ich wpływu na ograniczenie transportu nośników ładunku w kompozycie, jak również nie biorą pod uwagę zjawiska dyfuzji pierwiastków między składnikami kompozytu, które może skutkować powstawaniem dodatkowych wysokooporowych faz w materiale.

Reasumując, perkolacja w układach STNb₂-YSZ oraz STNb₂-CeO₂ jest zagadnieniem niezwykle złożonym. Jak dotąd nie znaleziono dobrego modelu teoretycznego, który w sposób pełny odzwierciedlałby zachowanie kluczowych parametrów, zwłaszcza elektrycznych, w tego typu materiałach.

5.4. Metody modyfikacji właściwości tlenkowych ogniw paliwowych z wykorzystaniem kompozytów

5.4.1. Zastosowanie związków niestechiometrycznych

Niestechiometryczny tytanian strontu

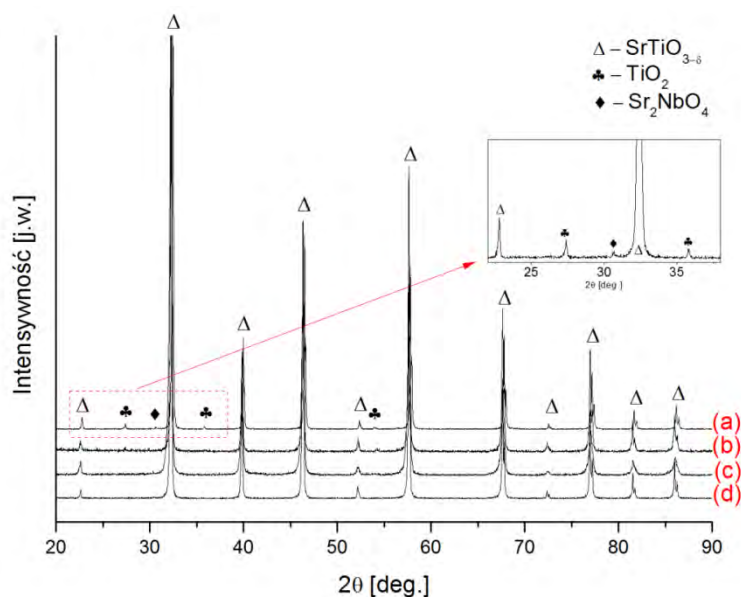
Istnieją doniesienia literaturowe, które sugerują, że wprowadzenie niestechiometrii w związkach na bazie SrTiO_3 może wpływać na właściwości zarówno elektryczne, strukturalne, jak i mechaniczne tego typu materiałów [61,80,82-85,141]. Istotne z punktu widzenia zastosowania diskutowanych materiałów jako anody w ogniwach SOFC są przede wszystkim możliwości zwiększenia przewodności elektrycznej oraz wytrzymałości mechanicznej materiału, jak również uzyskania związku, który nie wchodziłby w reakcje z pozostałymi komponentami tlenkowego ogniwa paliwowego. W tym celu przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu niestechiometrii na właściwości tytanianu strontu domieszkowego w 2% molowych niobem. Na tej podstawie miał zostać wybrany materiał, który mógłby zostać użyty jako faza przewodząca elektronowo w kompozycie, a tym samym doprowadzić do poprawy stabilności i wydajności ogniwa w porównaniu z ogniwem zawierającym stechiometryczny związek $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3,\delta}$. Jako punkt wyjścia wybrano niestechiometrię w podsioci B związku $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_{3,\delta}$ w oparciu o doniesienia Ma i współpracowników [66] oraz Gao i współpracowników [84]. Jak wykazano w rozdziale 3.3.1. niniejszej rozprawy doktorskiej, energia konieczna do utworzenia wakansu tytanowego (V_{Ti}'''') jest czterokrotnie większa niż ta związana z utworzeniem wakansu strontowego (V_{Sr}''), a zatem powstanie wakansów tytanowych jest zdecydowanie mniej prawdopodobne niż powstanie wakansów strontowych (Tabela 2). W związku z tym można zasugerować, że tłumaczenie zjawisk w oparciu o chemię defektów bazującą na obecności wakansów tytanowych V_{Ti}'''' , jak to robili Gao i współpracownicy [84], nie jest podejściem całkowicie poprawnym. Z punktu widzenia fizyki nie powinno stanowić różnicy, czy wzór sumaryczny związku zapiszemy jako AB_{1-x}O z niedomiarem w podsioci B, czy po unormowaniu stechiometrii w podsioci B do wartości 1 jako $\text{A}_{1/(1-x)}\text{BO}$ z nadmiarem w podsioci A. W celu zweryfikowania poprawności tej hipotezy przygotowano próbki z niestechiometrią w podsioci B („Notacja wyjściowa” w Tabeli 6), jak to się pojawia w literaturze [66,84], a następnie przeliczono ją na niestechiometrię w podsioci A („Tożsama notacja końcowa” w Tabeli 6). Na bazie drugiej notacji i wynikającej z niej chemii defektów wytłumaczono następnie zjawiska zachodzące w badanych próbkach, co opublikowano w

pracy [142]. Najważniejsze rezultaty przeprowadzonych badań zostaną zaprezentowane w niniejszym rozdziale rozprawy doktorskiej.

Tabela 6: Notacja wyjściowa, tożsama notacja końcowa oraz wykaz skrótów stosowanych w odniesieniu do wytworzonych niestechiometrycznych próbek $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_{3-\delta}$

Notacja wyjściowa	Tożsama notacja końcowa	Skrót
$\text{SrTi}_{1,08}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_{0,909}\text{Ti}_{0,982}\text{Nb}_{0,018}\text{O}_{3-\delta}$	S091TNb2
$\text{SrTi}_{1,054}\text{Nb}_{0,022}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_{0,93}\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	S093TNb2
$\text{SrTi}_{1,032}\text{Nb}_{0,021}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_{0,95}\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	S095TNb2
$\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	STNb2
$\text{SrTi}_{0,951}\text{Nb}_{0,019}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_{1,03}\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	S103TNb2
$\text{SrTi}_{0,933}\text{Nb}_{0,019}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Sr}_{1,05}\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$	S105TNb2
$\text{SrTiO}_{3-\delta}$	$\text{SrTiO}_{3-\delta}$	ST

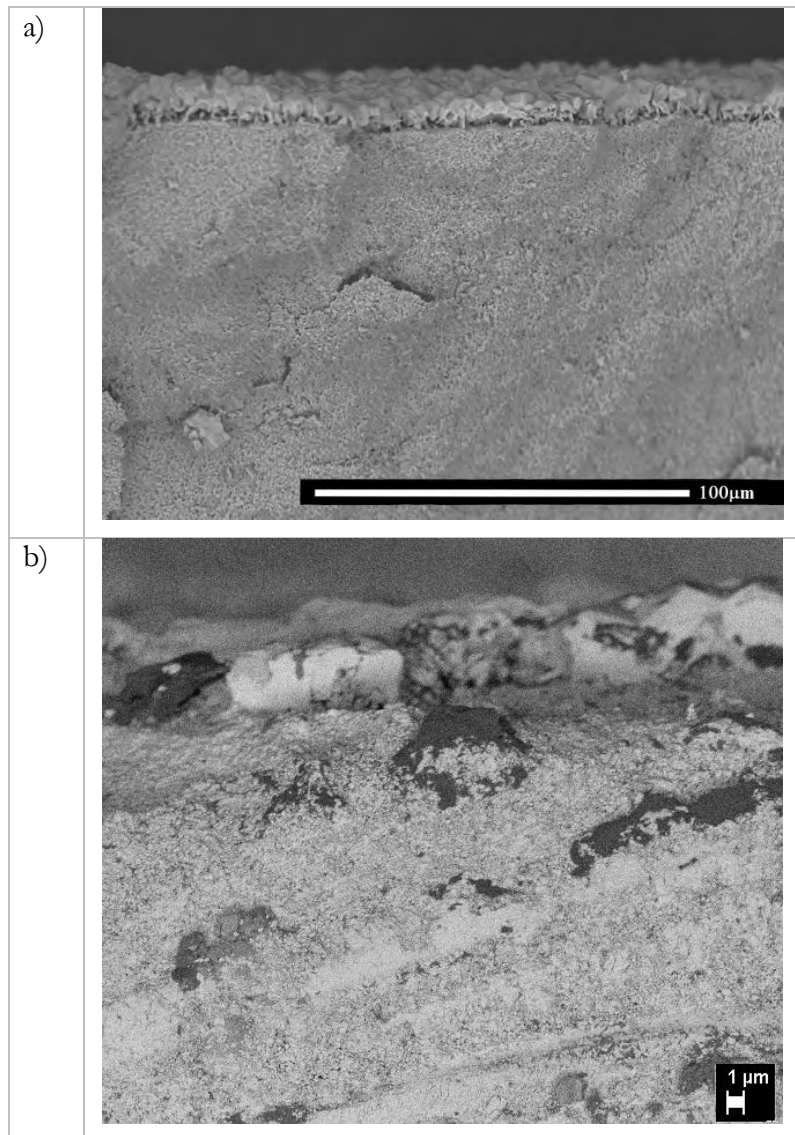
Badania struktury krystalicznej oraz analiza składu fazowego wytworzonych próbek zostały przeprowadzone metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Na Rys.60 przedstawione zostały przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie otrzymane dla próbek S095TNb2 oraz S105TNb2 po dwuetapowej syntezie w powietrzu oraz po procesie redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h.

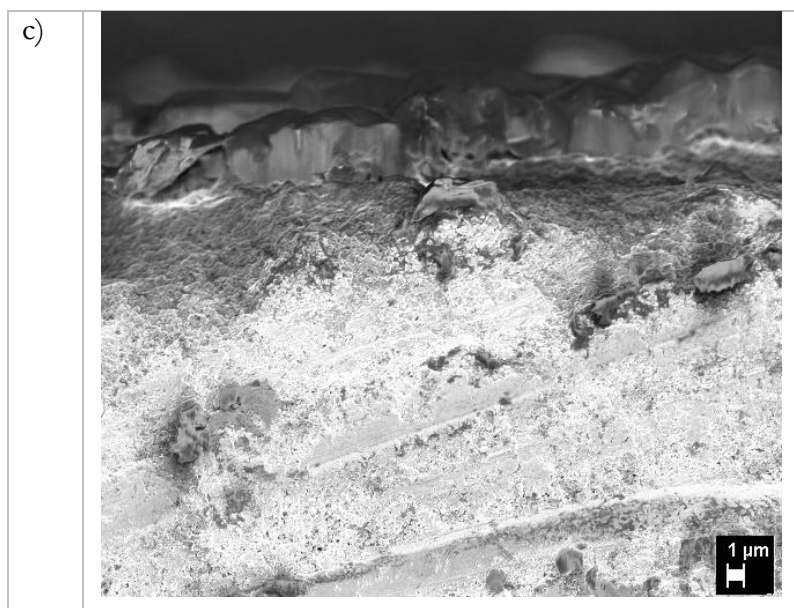


Rys.60: Dyfraktogramy rentgenowskie próbki S095TNb2: (a) po 2 etapach syntezy w powietrzu, (b) po redukcji w H_2 w temp. 1400°C przez 10h oraz próbki S105TNb2: (c) po 2 etapach syntezy w powietrzu, (d) po redukcji w H_2 w temp. 1400°C przez 10h

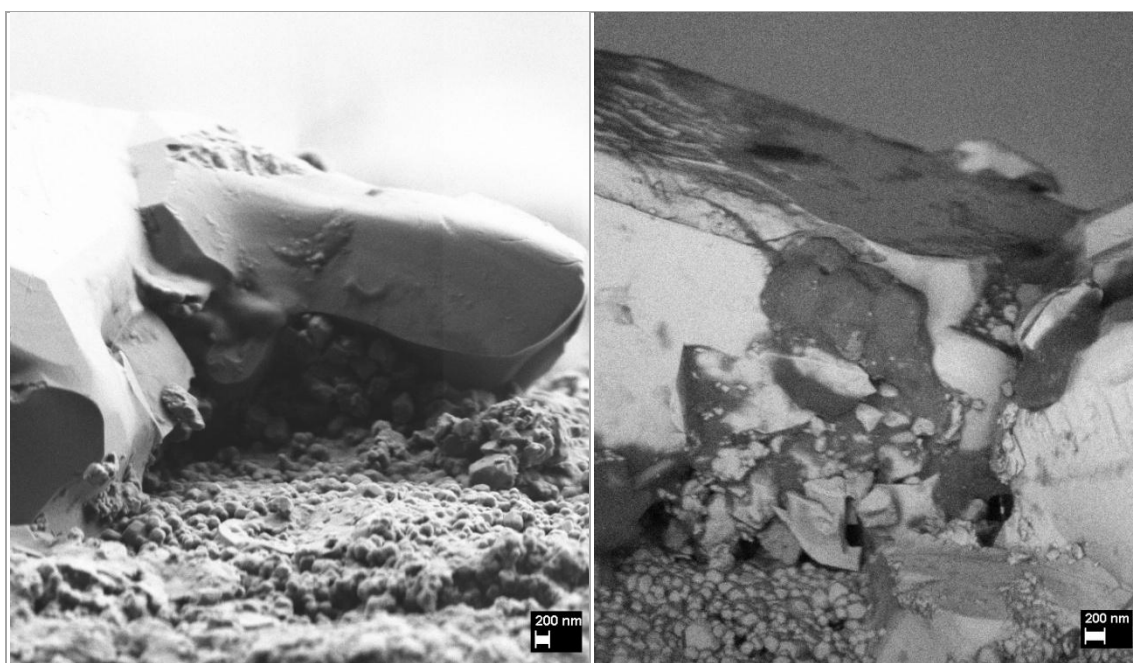
W dyfraktogramie rentgenowskim próbki z niedomiarem molowym strontu S095TNb2 (Rys.60a i b), podobnie jak w przypadku związku S091TNb2, oprócz głównej fazy SrTiO_3 (JCPDS No. 73-0661) zaobserwowano refleksy, które można przyporządkować fazom TiO_2 oraz Sr_2NbO_4 . Są one widoczne zarówno w dyfraktogramie rentgenowskim materiału po syntezie w powietrzu, jak i po wysokotemperaturowej redukcji w wodorze. Obserwacje

te są zgodne z wcześniejszymi doniesieniami literaturowymi na temat donorowo domieszkowanego tytanianu strontu z niedomiarem molowym w podsieci A perowskitu [60,80]. Horikiri i współpracownicy [80] tłumaczą obecność TiO_2 w dyfraktogramie rentgenowskim próbki $\text{SrTi}_{1.09}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_3$ (która może zostać zapisana jako $\text{Sr}_{0.909}\text{Ti}_{0.991}\text{Nb}_{0.009}\text{O}_3$) ograniczoną rozpuszczalnością TiO_2 w strukturze SrTiO_3 (na poziomie 0,2-0,5% molowych). Z kolei analiza dyfraktogramów rentgenowskich próbki S105TNb2 (Rys.60c i d) wskazuje, że w materiale tym występują jedynie refleksy, które można przyporządkować fazie SrTiO_3 . Trzeba jednak zaznaczyć, że objętościowa próbka S105TNb2 po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h pokryta jest żółtawym nalotem. Obrazy SEM przelomu omawianej próbki ukazujące warstwę nalotu przedstawione są na Rys.61 i Rys.62.



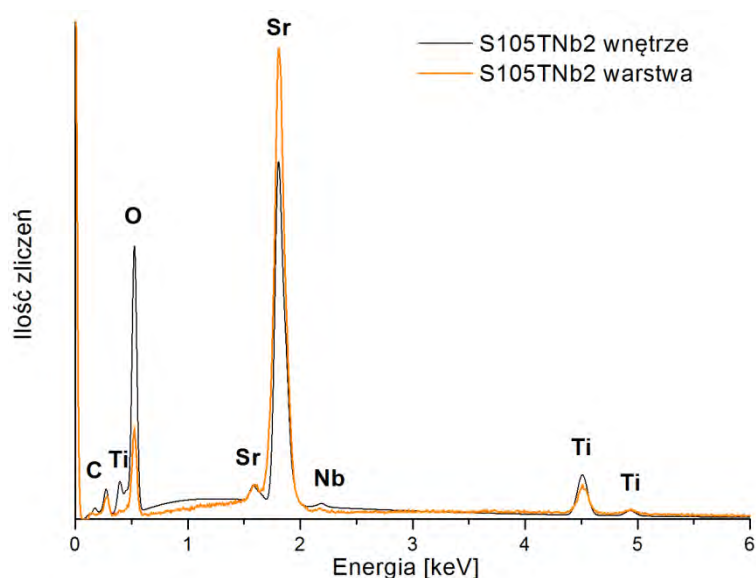


Rys.61: Obrazy SEM prezentujące przełom próbki S105TNb2 po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora SE (a i c) oraz detektora BSE (b).



Rys.62: Obrazy SEM prezentujące warstwę osadzoną na powierzchni próbki S105TNb2 po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora SE.

Zdjęcia przedstawione na Rys.61 i Rys.62 wskazują, że wewnątrz próbki składa się z jednorodnych ziaren o regularnym kształcie i rozmiarze ok. 100 nm, podczas, gdy osadzona warstwa tworzy strukturę powierzchniową o dużej gęstości i grubości kilku mikrometrów. W celu zidentyfikowania składu tej warstwy przeprowadzono badanie metodą mikroanalizy rentgenowskiej (EDX). Porównanie widm EDX wewnątrz próbki S105TNb2 oraz warstwy powstałej na próbce po procesie redukcji zostało przedstawione na Rys.63.



Rys.63: Widma EDX wnętrza próbki S105TNb2 oraz powstałej na niej warstwy po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h

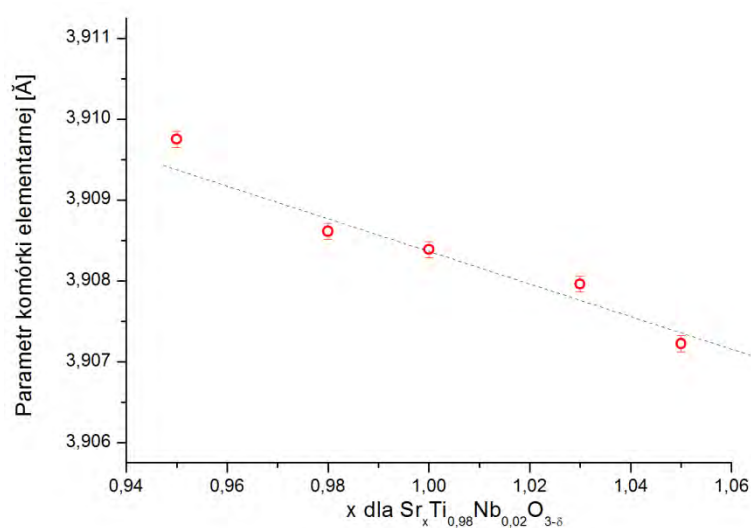
Przeprowadzona analiza dowodzi, że stosunek koncentracji atomowej strontu do tytanu Sr/Ti jest w badanej warstwie 4 razy większy niż we wnętrzu próbki. W związku z tym wnętrze próbki S105TNb2 jest zubożone w stront. Spodziewano się, że badania EDX pokażą również zubożenie wnętrza w niob, czego jednak wyniki przedstawione na Rys.63 nie potwierdziły. Jednakże istnieje prawdopodobieństwo, że niob dyfundował do granic międzyziarnowych tworząc tam niewielkie ziarna, jak to wykazali Sudireddy i współpracownicy [128]. Wówczas mogą być one niewidoczne dla metody pomiarowej EDX.

Aby zrozumieć, jak niestechiometria wpływa na strukturę tytanianu strontu, przeprowadzono analizę Rietvelda, dopasowując dane strukturalne do uzyskanych wyników XRD w pełnym zakresie mierzonych kątów ($5^\circ < 2\theta < 120^\circ$). Na tej podstawie wyznaczono parametry komórek elementarnych związków o różnej stechiometrii przed redukcją i po redukcji wysokotemperaturowej w wodorze, które zestawiono w Tabeli 7.

Tabela 7: Parametry komórki elementarnej $a=b=c$ [Å] struktury $SrTiO_3$ w próbkach o różnej niestechiometrii molowej w podsięci strontu $Sr_xTi_{10.98}Nb_{0.02}O_{3-\delta}$ wraz ze współczynnikami zgodności dopasowania (ang. *Goodness Of Fit*, GOF) w metodzie Rietvelda.

Notacja wyjściowa	a=b=c [Å]			
	przed redukcją	GOF	po redukcji	GOF
S095TNb2	3.90975(4)	1.641	3.91029(6)	2.960
S098TNb2	3.90861(2)	2.550		
STNb2	3.90839(2)	1.429	3.91001(1)	2.249
S103TNb2	3.90796(1)	1.932		
S105TNb2	3.90722(4)	2.490	3.90864(2)	2.618

Wyniki te wskazują, że stałe sieciowe wszystkich próbek redukowanych w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h są większe niż próbek nieredukowanych. Skoro promienie jonowe Ti^{4+} (0.605 Å) i Nb^{5+} (0.64 Å) [71] są mniejsze niż Ti^{3+} (0.67 Å) i Nb^{4+} (0.68 Å) [71], to rozszerzenie się komórki elementarnej dowodzi zmiany stopnia utlenienia jonów Ti^{4+} i Nb^{5+} na Ti^{3+} i Nb^{4+} pod wpływem redukcji. Jednocześnie, niestechiometria wyraźnie wpływa na parametry komórki elementarnej badanych związków. Dane z Tabeli 7 zostały graficznie przedstawione na Rys.64, jako zależność stałej sieci struktury $SrTiO_3$ od niestechiometrii molowej w podsieci strontu.



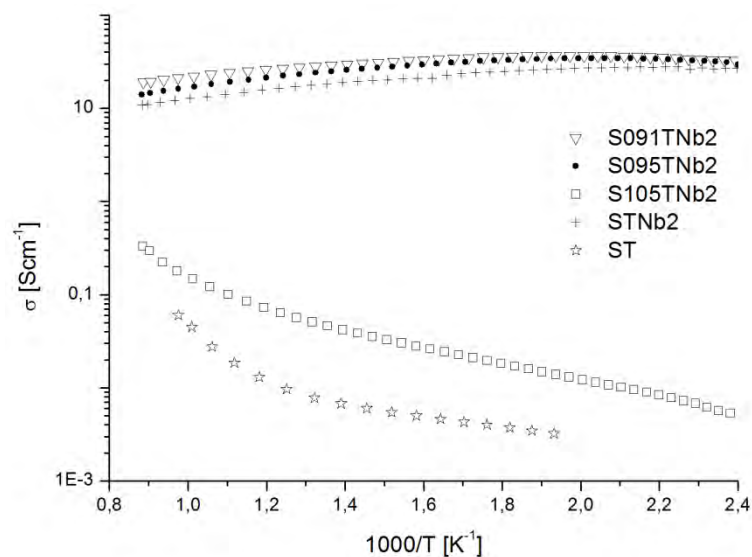
Rys.64: Parametry komórki elementarnej $a=b=c$ [Å] struktury $SrTiO_3$ w próbkach o różnej niestechiometrii molowej $Sr_xTi_{10.98}Nb_{0.02}O_{3-\delta}$ po syntezy w powietrzu. Niepewność pomiarowa: $\Delta a = \pm 10^{-4} \text{Å}$. Linia przerywana nie jest dopasowaniem funkcji liniowej do punktów pomiarowych, ale wskazuje kierunek zmian wartości na wykresie

Zmniejszenie komórki elementarnej $SrTiO_3$ wraz ze zwiększaniem nadmiaru molowego strontu w strukturze (S103TNb2, S105TNb2) może być związane ze zubożeniem wnętrza tych próbek w niob, jak sugerowano przy okazji dyskusji wyników badań EDX (Rys.63). Hipoteza ta jest zgodna z wcześniejszymi badaniami naszego zespołu opublikowanymi w pracy [2], gdzie w próbkach z nadmiarem strontu również obserwowano zmniejszenie stałej sieci. Z Rys.64 wynika, że wraz ze zwiększaniem nadmiaru strontu w strukturze stała sieci coraz bardziej zbliża się do wartości $a=3.905 \text{Å}$ odpowiadającej parametrowi komórki elementarnej niedomieszkowanego tytanianu strontu $SrTiO_3$, co potwierdza hipotezę o zubożeniu materiału w niob.

Z drugiej strony wzrost parametru sieciowego wraz ze zwiększaniem niestechiometrii strontu jest zgodny z hipotezą Horikiriego i współpracowników [80]. Autorzy zakładają [80], że stront w związku stechiometrycznym może zajmować również położenia w

podsieci B (Sr''_{Ti}) (ang. *site-mixing*), ponieważ wakanse w podsieci kationowej B skoordynowanej z sześcioma anionami tlenu O^{2-} są mniej stabilne niż w przypadku podsieci kationowej A skoordynowanej z dwunastoma anionami tlenu O^{2-} . Jeśli jednak w materiale z niedomiarem strontu występuje dodatkowa faza TiO_2 , jak to zostało przedstawione na Rys.60, to stront z położenia tytanu (Sr''_{Ti}) może zostać podstawiony przez tytan z fazy TiO_2 (Ti^x_{Ti}), a stront przyjmie normalne położenie węzłowe w sieci (Sr^x_{Sr}), jak wskazuje równanie (15). Tym samym liczna koordynacyjna strontu ulegnie zmianie z wartości 6 (dla Sr''_{Ti}) na 8 (dla Sr^x_{Sr}), a co za tym idzie, zmieni się promień jonowy strontu z 1,18 Å na 1,26 Å [71]. To z kolei będzie tłumaczyć zwiększenie stałej sieci struktury $SrTiO_3$ wraz ze zwiększaniem niedomiaru strontu w związku $Sr_xTi_{0,98}Nb_{0,02}O_{3,8}$, co natomiast przekłada się na większą ilość dodatkowej fazy TiO_2 w strukturze.

Wyniki badań własności elektrycznych przeprowadzonych metodą czteropunktową na objętościowych próbkach niestechiometrycznego tytanianu strontu zostały przedstawione na Rys.65. Wszystkie przebadane próbki charakteryzowały się porowatością poniżej 5%.



Rys.65: Wykres całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla niestechiometrycznego tytanianu strontu domieszkowanego niobem po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h. Dla porównania zamieszczono również charakterystykę niedomieszkowanego tytanianu strontu (ST).

Z wykresu całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury (Rys.65) wynika, że zarówno próbki z niedomiarem strontu, jak i próbka stechiometryczna STNb2 prezentują charakter przewodnictwa typowego dla metali. Również poziom

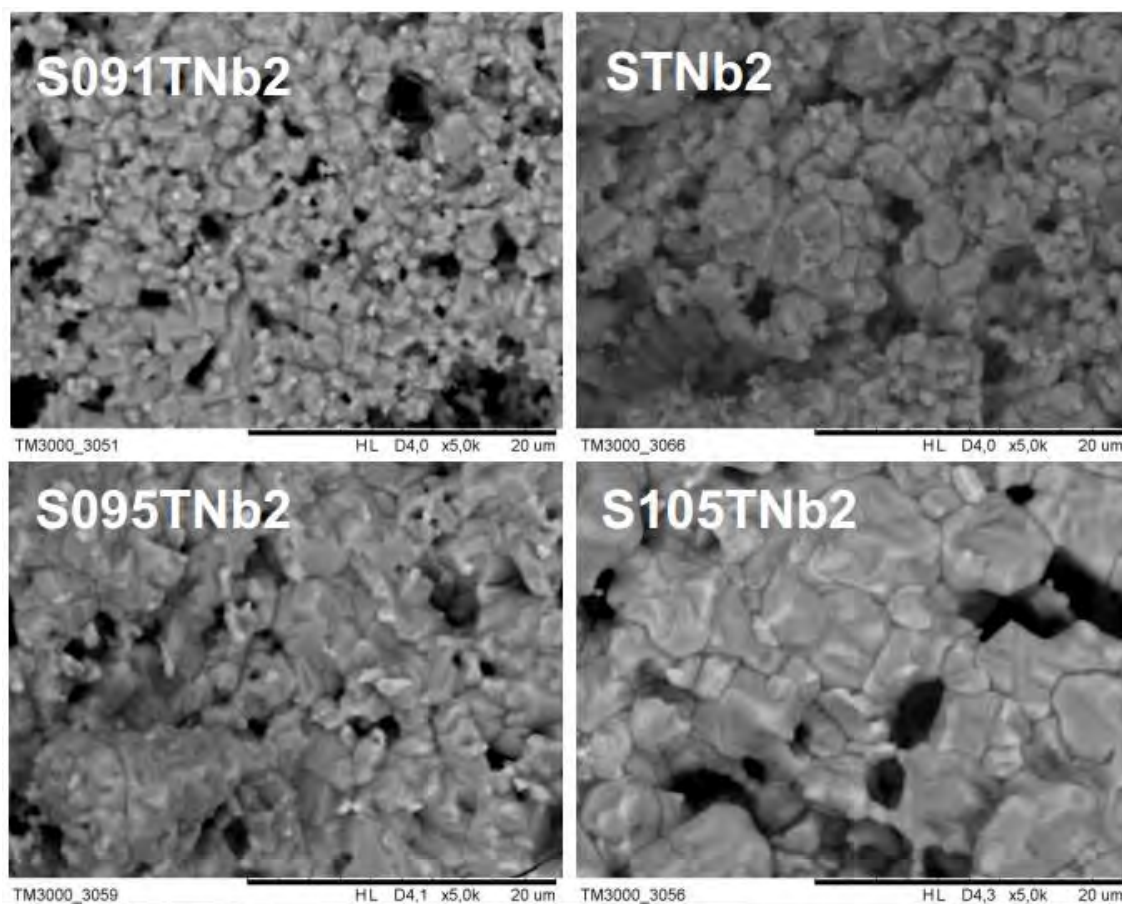
przewodnictwa elektrycznego jest porównywalny dla tych związków. Odmienne natomiast przedstawia się charakterystyka próbki z nadmiarem strontu S105TNb2. Wykazuje ona zależność przewodności elektrycznej od odwrotności temperatury typową dla półprzewodników (aktywowaną termicznie) i jest zbliżona do charakterystyki niedomieszkowanego tytanianu strontu SrTiO_3 . Ponadto poziom przewodnictwa elektrycznego próbek ST i S105TNb2 jest o 2 rzędy wielkości niższy niż pozostałych badanych składów. Obserwowane zależności można wyjaśnić dwojako, powołując się zarówno na prace Horikiriego i współpracowników [80], jak również na prace Ma i współpracowników [9]. Wiadomo, że w trakcie syntezy w powietrzu na granicy ziaren tworzy się podwójna bariera potencjału (ang. *double Schottky barrier*), co znacznie zwiększa rezystancję granic międzyziarnowych [74,143]. Horikiri i współpracownicy donoszą [80], że nadmiar TiO_2 występujący w próbkach z niedomiarem strontu $\text{Sr}_{1-x}(\text{Ti,Nb})\text{O}_3$, redukuje tę barierę. Dzieje się tak dlatego, że tytanian strontu domieszkowany niobem z niedomiarem w podsięci A jest tak naprawdę mieszaniną SrTiO_3 domieszkowanego niobem oraz TiO_2 domieszkowanego niobem. Horikiri zakłada [80], że aktywność tytanu w podsięci B związku niestechiometrycznego jest wyższa niż związku stechiometrycznego. Wówczas koncentracja kationów $\text{Nb}_{\text{Ti}}^{\bullet}$ w strukturze SrTiO_3 w pierwszym typie związków jest niższa niż w drugim. W rezultacie zmniejszonej koncentracji niobu podstawiającego tytan w strukturze SrTiO_3 pozostały niob wnika do struktury TiO_2 obecnej na granicach ziaren. Powoduje on tym samym zwiększenie przewodności elektrycznej całego materiału z niedomiarem strontu w stosunku do związku stechiometrycznego [80] oraz skutkuje mechanizmem przewodzenia typowym dla metali w zakresie wyższych temperatur.

Z drugiej strony Ma i współpracownicy [85] charakter przewodnictwa elektrycznego tłumaczą w oparciu o teorię pasmową. W związku z tym, że w trakcie redukcji zmienia się stopień utlenienia tytanu z Ti^{4+} na Ti^{3+} , to część elektronów zajmuje pasmo elektronowe 3d w paśmie przewodnictwa, z czego bezpośrednio wynika zwiększenie przewodności elektrycznej materiału pod wpływem redukcji. Zgodnie z teorią zaproponowaną przez Motta [144], istnieje pewna krytyczna koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa, powyżej której następuje zmiana charakteru przewodzenia z aktywowanego termicznie na typowy dla metali. Ponadto, Ma [85] odwołując się do pracy Blennowa i współpracowników [145] tłumaczy, że wyższa przewodność elektryczna próbek z niedomiarem strontu może wynikać ze zwiększonej koncentracji jonów Ti^{3+} (równanie 13), które powstają w następstwie obecności wakansów tlenowych (równanie 12). Tym samym próbka zubożona w stront powinna mieć więcej jonów Ti^{3+} i wyższy poziom

przewodnictwa, zaś próbka z nadmiarem strontu (np. S105TNb2) powinna mieć jonów Ti^{3+} mniej i być słabszym przewodnikiem elektronowym.

Żadna jednak z przytoczonych teorii nie uwzględnia faktu powstania żółtawej warstwy na powierzchni próbki S105TNb2 pod wpływem redukcji w wodorze, a wydaje się, że jest to kluczowy fakt, na bazie którego powinna być wyjaśniona bardzo niska przewodność elektryczna tej konkretnej próbki. Dotychczas dyskutowane wyniki badań strukturalnych pozwalają wnioskować, że materiał S105TNb2 jest wyraźnie zubożony w niob, dlatego jego zależność przewodności od odwrotności temperatury zdecydowanie bardziej przypomina charakterystykę niedomieszkowanego tytanianu strontu $SrTiO_3$ (ST).

Przeprowadzono również badania morfologii próbek niestechiometrycznego tytanianu strontu zastosowanego jako porowata warstwa anodowa na podłożu YSZ o grubości ok. 0,8 mm (tzw. półogniwa). Obrazy SEM powierzchni wybranych anod przedstawione zostały na Rys.66.

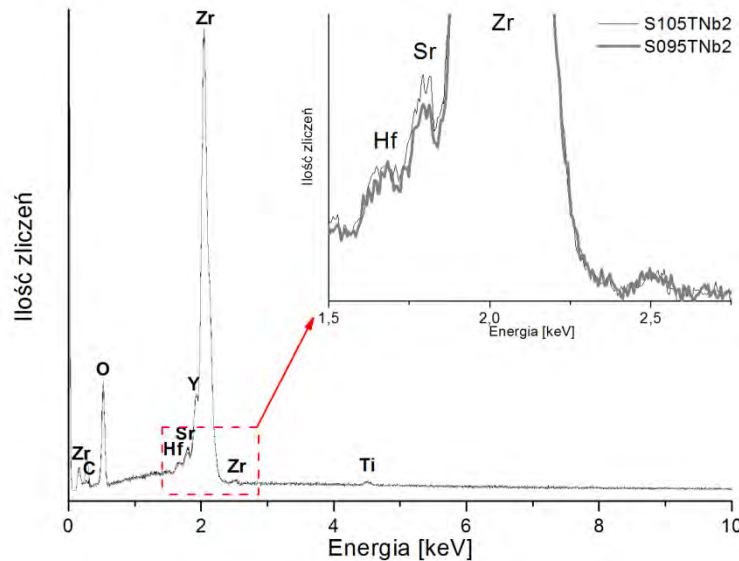


Rys.66: Obrazy SEM powierzchni anod w postaci tytanianu strontu o różnej niestechiometrii po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h.

Zaobserwowano, że rozmiar ziaren wyraźnie zależy od stechiometrii molowej w podsięci strontu badanych związków. Im więcej jest strontu w wyjściowym składzie związku, tym

bardziej rozrastają się jego ziarna po redukcji i próbka jest bardziej gęsta. Jak twierdzą Bäurer i współpracownicy [82], kinetyka wzrostu ziaren zależy od stosunku molowego strontu do tytanu Sr/Ti w materiale, ponieważ decyduje on, z jakim tempem tworzą się połączenia między krystalitami (ang. *neck area*). Z uzyskanych obrazów SEM (Rys.8) wynika, że ziarna próbki z niedomiarem strontu rosną wolniej niż próbki z nadmiarem strontu, co zgadza się z wynikami otrzymanymi przez zespół Bäurera [82]. Wykazali oni [82], że w powietrzu w zakresie niższych temperatur (1050-1100°C) dominującym mechanizmem odpowiedzialnym za zmiany struktury materiału jest dyfuzja po granicach ziaren, więc próbki z nadmiarem strontu Sr/Ti>1 w strukturze charakteryzują się wyższym tempem gęstnienia i wzrostu ziaren. Z kolei próbki z niedomiarem strontu Sr/Ti<1 rosną wolniej. Można zasugerować, że to faza TiO₂ gromadząca się na granicach międzyziarnowych w próbkach o Sr/Ti<1 jest odpowiedzialna za ograniczanie wzrostu ziaren. Z kolei w zakresie wyższych temperatur (1250-1350°C) dominującym mechanizmem w trakcie spiekania próbek jest dyfuzja objętościowa. W związku z tym, skoro w próbkach z niedomiarem strontu Sr/Ti<1 powstają wakanse strontowe (V_{Sr}'') i tlenowe ($V_O^{\bullet\bullet}$) zgodnie z równaniem (16), to ich obecność wspomaga proces dyfuzji objętościowej. Natomiast w próbkach z nadmiarem strontu Sr/Ti>1 żadne defekty strukturalne, które przyczyniałyby się do zwiększonej dyfuzji objętościowej nie powstają (równanie (17)), dlatego w wyższym zakresie temperatur próbki z nadmiarem strontu charakteryzują się mniejszym tempem rozrostu ziaren i gęstnienia próbki. Warto w tym miejscu nadmienić, że zagadnienie kinetyki wzrostu ziaren jest złożoną funkcją zarówno morfologii materiału, jak i temperatury i warunków atmosferycznych, w jakich spiekanie zachodzi, dlatego nie istnieje jednoznaczna teoria, na bazie której można by bezpośrednio wytłumaczyć obserwowane zjawiska. Trzeba również przypomnieć, że analizowany materiał był osadzony jako warstwa na podłożu YSZ. Jak już wykazano w rozdziale 5.3.2., w niskim ciśnieniu parcjalnemu tlenu w wysokiej temperaturze zachodzi dyfuzja pierwiastków między warstwą anody a elektrolitu. Dyfundujące do materiału na bazie tytanianu strontu cyrkon i itr modyfikują jego strukturę, co może również istotnie wpływać na kinetykę wzrostu ziaren i gęstnienia próbki. Jednocześnie intencją autora pracy było ograniczenie niepożądanego dyfuzji strontu do materiału elektrolitu, gdyż powstające związki na bazie cyrkonianu strontu SrZrO₃ charakteryzują się bardzo niską przewodnością jonową i wysokim współczynnikiem rozszerzalności termicznej [127], obniżając tym samym wytrzymałość mechaniczną i elektryczną pracującego ogniwa. W celu określenia głębokości dyfuzji strontu do wnętrza

YSZ przeprowadzono badanie EDX w obszarze elektrolitu oddalonym o 10 μm od granicy anoda-elektrolit. Zestawienie otrzymanych widm EDX przedstawia Rys.67.

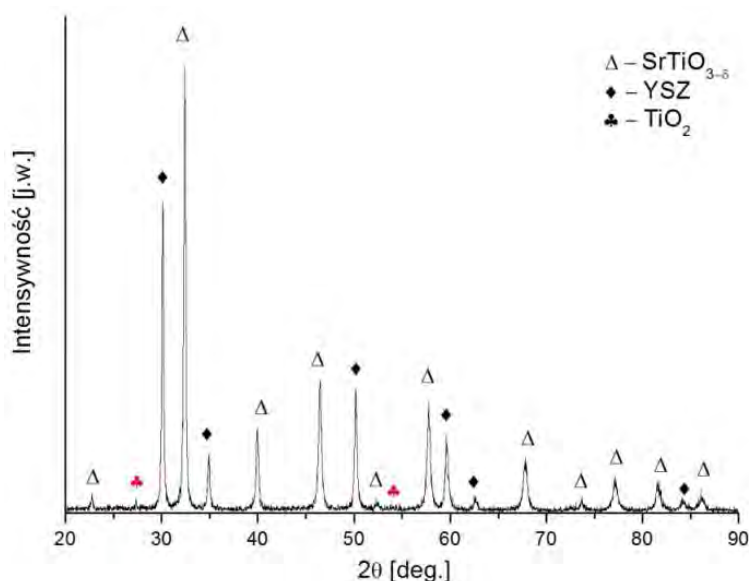


Rys.67: Widma EDX wnętrza elektrolitu w odległości 10 μm od granicy z anodą S095TNb2 (czarna linia) oraz od granicy z anodą S105TNb2 (szara linia) po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h

Jak wskazuje Rys.67, uzyskane widma są bardzo podobne i w przypadku obu próbek potwierdzają dyfuzję strontu i tytanu z obszaru anody do wnętrza elektrolitu. Zarówno w przypadku anody S095TNb2, jak i S105TNb2, koncentracja tytanu w elektrolicie jest porównywalna i wynosi ok. 0,4 % atomowych. Różna jest natomiast intensywność refleksu widma EDX dla strontu przy energii równej ok. 1,8 keV (Rys.67). Dla anody S095TNb2 stosunek koncentracji atomowej strontu do tytanu w elektrolicie wynosi $\text{Sr}/\text{Ti}=1/10$, podczas gdy dla anody S105TNb2 stosunek ten jest równy $\text{Sr}/\text{Ti}=1/2$. Na podstawie uzyskanych wyników badań można wnioskować, że zastosowanie anody z niedomiarem strontu w strukturze ograniczy niepożądaną dyfuzję strontu z anody do elektrolitu, podczas gdy dyfuzja tytanu pozostanie na niezmiennym poziomie, bez względu na stechiometrię wyjściową związku anodowego. Dodatkowo dyfuzję może ograniczyć zastosowanie niskotemperaturowej metody nakładania elektrolitu na podłożu anodowym. Jak już wspomniano, w metodach tych tylko anoda jest redukowana w wysokiej temperaturze, aby zwiększyć jej składową elektronową przewodnictwa. Nie istnieje natomiast konieczność redukcji anody i elektrolitu jednocześnie, jak to ma zazwyczaj miejsce w konstrukcji ogniwa opartego na grubym podłożu elektrolitowym z anodami innymi niż cermet nikłowy.

Kompozyt z niestechiometrycznym tytanianem strontu

Badania nad niestechiometrycznym domieszkowanym niobem tytanianem strontu wykazały, że najlepsze właściwości strukturalne i elektryczne prezentuje materiał z niedomiarem molowym strontu $\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3,8}$, gdzie $x \leq 0,09$. Wykazano, że przy takiej stechiometrii anody ograniczona zostaje niepożądana dyfuzja strontu do podłoża elektrolitowego YSZ. Na tej podstawie wykonano również próbki kompozytu $70\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3,8}\text{-}30\text{YSZ}$ o różnej wartości niedomiaru molowego w podsieci strontu. Przykładowy dyfraktogram rentgenowski uzyskany dla materiału $70\text{S}095\text{TNb}2\text{-}30\text{YSZ}$ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C został przedstawiony na Rys.68:

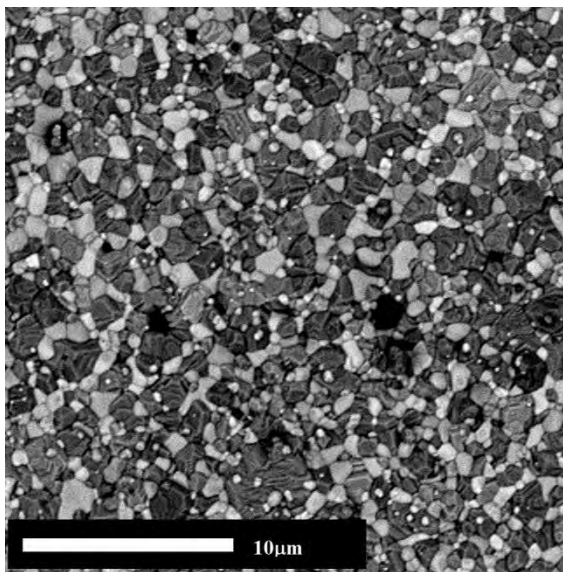


Rys.68: Dyfraktogram rentgenowski kompozytu $70\text{S}095\text{TNb}2\text{-}30\text{YSZ}$ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h

Podobne wyniki otrzymano dla innych badanych składów $70\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3,8}\text{-}30\text{YSZ}$, gdzie $x \leq 0,09$. Z Rys.68 wynika, że w dyfraktogramie rentgenowskim występują przede wszystkim refleksy, które można przyporządkować fazom SrTiO_3 oraz YSZ w kompozycie. Dla wartości $2\theta \approx 27^\circ$ oraz $2\theta \approx 54^\circ$ występują dodatkowe refleksy, które odpowiadają fazie TiO_2 . Obserwacje te są zgodne z badaniami niestechiometrycznego tytanianu strontu (Rys.60). Nie znaleziono natomiast refleksu, który w przypadku dyfraktogramu rentgenowskiego niestechiometrycznego tytanianu strontu (Rys.60) został zidentyfikowany jako faza Sr_2NbO_4 .

Przeprowadzono również badania mikrostruktury metodą SEM dla wytworzonych kompozytów. Przykładowy obraz SEM powierzchni próbki objętościowej kompozytu

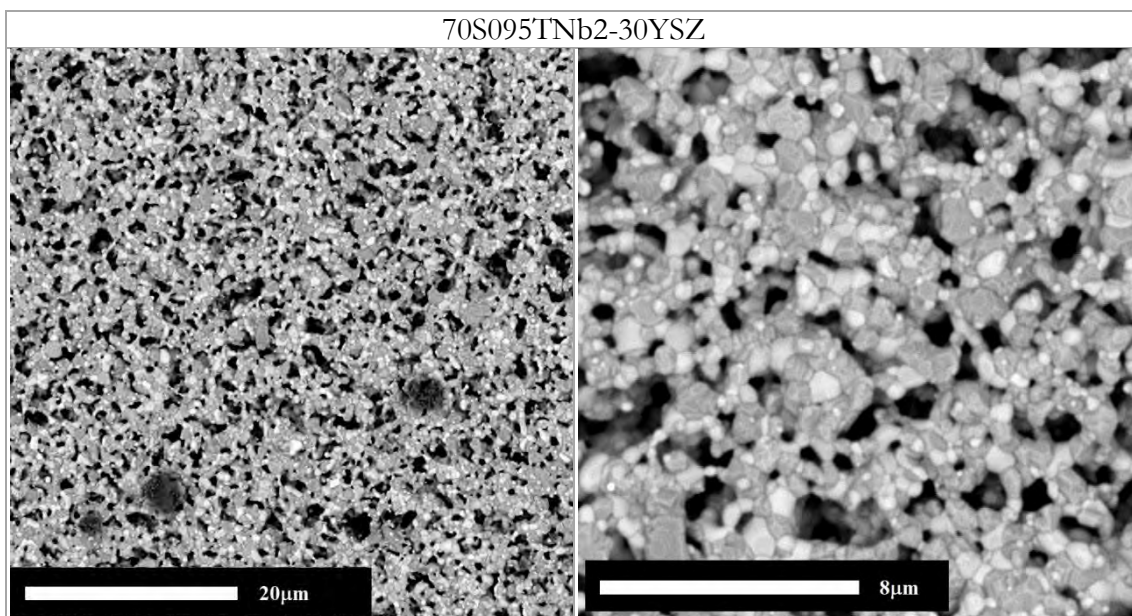
70S095TNb2-30YSZ po wstępnym spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h, a następnie po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przedstawia Rys.69:



Rys.69: Obraz SEM prezentujący powierzchnię próbki objętościowej kompozytu 70S095TNb2-30YSZ po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h. Zdjęcie uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).

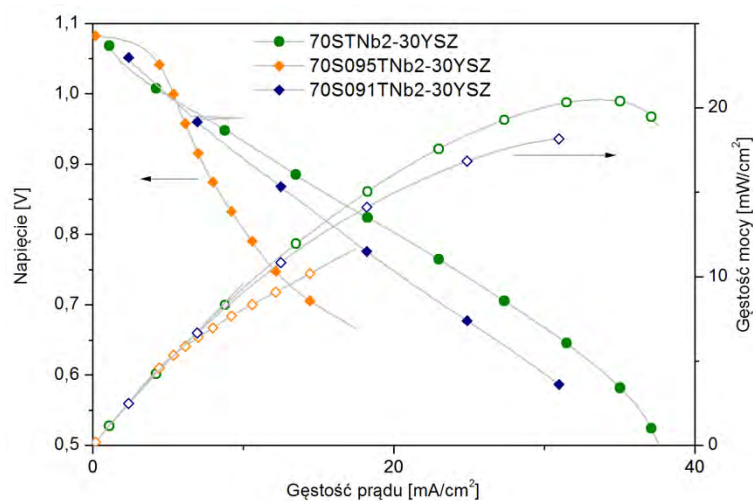
Jak zostało wcześniej potwierdzone za pomocą map EDX próbek kompozytowych, jasne pola odpowiadają położeniu granul YSZ, a ciemne to STNb2, ze względu na wyższą średnią liczbę atomową YSZ w stosunku do STNb2. Z Rys.69 wynika, że kompozyt składa się z równomiernie rozdystrybuowanych granul STNb2 oraz YSZ charakteryzujących się porównywalnym rozmiarem (2-4 μm) i kształtem, z wyraźnie zaznaczonymi granicami międzyziarnowymi. W próbce tej widoczne są nieliczne pory, co odpowiada zmierzonej doświadczalnie porowatości równej ok. 3%.

Zbadano również właściwości wytworzonego materiału kompozytowego $70\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{0,98x}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$ -30YSZ zastosowanego jako anoda osadzona na podłożu YSZ w tlenkowym ogniwie paliwowym. Obrazy SEM powierzchni anody 70S095TNb2-30YSZ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C zostały przedstawione na Rys.70. Z rysunku tego wynika, że w kompozycie występuje duża ilość niewielkich porów (1-3 μm), które są równomiernie rozdystrybuowane na całej powierzchni anody. Fazy YSZ oraz STNb2 tworzą mniejsze niż w przypadku próbki objętościowej ziarna, najprawdopodobniej ze względu na brak etapu wstępnego spiekania w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h, który mógł sprzyjać rozrostowi ziaren.



Rys.70: Obrazy SEM powierzchni anody w postaci kompozytu 70S095TNb2-30YSZ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h

Porównanie charakterystyk prądowo-napięciowych ogniw, w których jako anodę wykorzystano kompozyt 70STNb2-30YSZ, 70S095TNb2-30YSZ lub 70S091TNb2-30YSZ, przedstawiono na Rys.71.

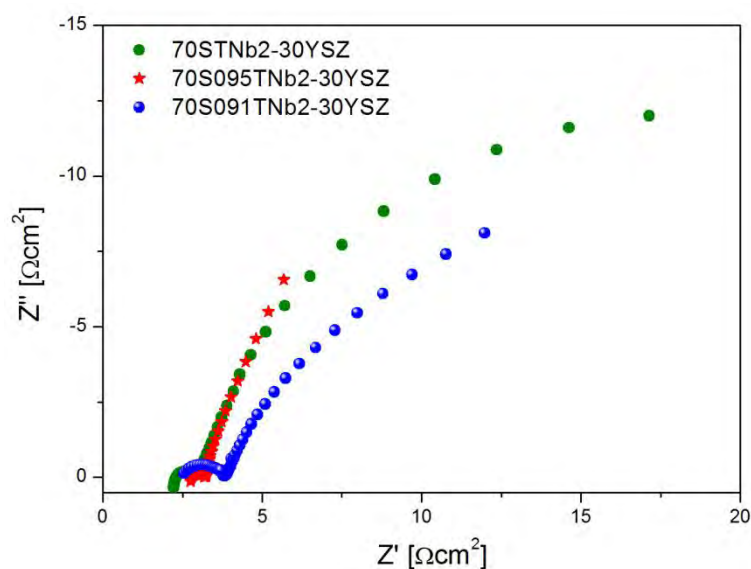


Rys.71: Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wykresy gęstości mocy ogniw z anodami kompozytowymi o różnej stechiometrii zmierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97% H_2 :3% H_2O

Z wykresów tych wynika, że dla wszystkich zbadanych ogniw wartości napięcia otwartego obwodu (OCV) wynoszą ok. 1,07 V i są bliskie wartości wynikającej z równania Nernsta. Jednocześnie widać, że zastosowanie kompozytu z niestechiometrycznym tytanianem nie przyniosło zwiększenia gęstości mocy pracującego ogniwa. Maksymalna gęstość mocy ogniwa z anodą 70S091TNb2-30YSZ jest nieznacznie niższa od ogniwa z anodą

stechiometryczna 70STNb2-30YSZ, podczas gdy dla ogniwa 70S095TNb2-30YSZ jest ona o ponad 30% niższa. Interesujący jest również fakt, że w ogniwie z anodą 70S091TNb2-30YSZ już przy niewielkiej gęstości prądu równej ok. $5\text{mA}/\text{cm}^2$ następuje gwałtowny spadek napięcia w ogniwie. W literaturze opisuje się zjawisko ograniczenia wydajności ogniwa na skutek tzw. ograniczenia dyfuzyjnego substratów i produktów reakcji na anodzie albo ograniczenia dyfuzji powierzchniowej wodoru [39]. Jednakże zjawiska te powinny wystąpić dla dużych prądów. Pierwsza hipoteza związana jest z małą porowatością anody. Druga z kolei zakłada, że gdy z ogniwa pobierany jest duży prąd, większość centrów aktywnych granicy trzech faz jest zajętych, więc wodór, który został zaadsorbowany na powierzchni anody, musi przedyfundować po powierzchni ziaren anody do obszaru TPB [39,146]. Dopiero wówczas może dojść do reakcji elektrochemicznego utleniania paliwa. W związku z tym, procesem ograniczającym wydajność pracy całego ogniwa może być dyfuzja powierzchniowa wodoru, która jest procesem relatywnie wolnym ($\sim 10^{-5}$ s). Nie wiadomo jednak, dlaczego efekt ten byłby widoczny tylko dla wybranych anod i przy małych gęstościach prądu, jak to zaobserwowano w przeprowadzonym pomiarze (Rys.71).

W celu rozróżnienia procesów o różnych stałych czasowych zachodzących w ogniwie paliwowym przeprowadzono badania metodą spektroskopii impedancyjnej. Uzyskane wykresy impedancyjne (tzw. wykresy Nyquista) ogniw z anodami kompozytowymi o różnej stechiometrii tytanianu strontu zostały przedstawione na Rys.72, zaś wartości składowych rezystancji obliczone na podstawie tych wykresów w odniesieniu do wykresu wzorcowego (Rys.55) są zestawione w Tabeli 8.



Rys.72: Wykresy impedancyjne ogniw z anodami kompozytowymi o różnej stechiometrii zmierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze $97\%\text{H}_2:3\%\text{H}_2\text{O}$

Tabela 8: Wartości składowych rezystancji ogniwa paliwowego wyznaczone z wykresów impedancyjnych oraz maksymalne gęstości mocy uzyskane dla ogniw z anodami kompozytowymi o różnej stechiometrii, mierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H₂:3%H₂O

Rodzaj anody w ogniwie	Mierzone przy OCV			Maksymalna gęstości mocy [mW/cm ²]
	R _{OHM} [Ωcm ²]	R _{HF} [Ωcm ²]	R _{LF} [Ωcm ²]	
70STNb2-30YSZ	2,3	0,6	30,2	20,5
70S095TNb2-30YSZ	2,8	0,5	38,3	13,5
70S091TNb2-30YSZ	2,4	1,4	32,0	18,2

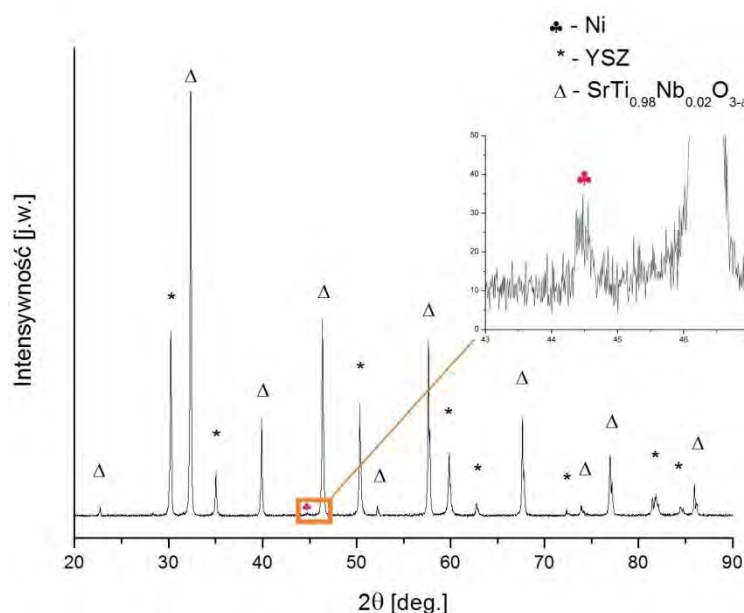
Z przedstawionych wyników badań można wywnioskować, że wartość rezystancji omowej R_{OHM} jest porównywalna dla wszystkich zbadanych rodzajów ogniw i odpowiada rezystancji elektrolitu, doprowadzeń elektrycznych oraz rezystancji materiału anodowego. Dla ogniw z anodami 70S095TNb2-30YSZ oraz 70STNb2-30YSZ zbliżone do siebie są również wartości rezystancji wysokoczęstotliwościowej, zaś R_{HF} dla ogniwa z anodą 70S091TNb2-30YSZ jest tylko nieznacznie wyższa. Porównywalne są również wartości rezystancji niskoczęstotliwościowej (R_{LF}) oraz maksymalnej gęstości mocy zmierzone dla ogniw z anodą stechiometryczną 70STNb2-30YSZ oraz z niedomiarem strontu równym 9% molowych (7091STNb2-30YSZ). Z kolei w przypadku ogniwa z anodą 70S095TNb2-30YSZ rezystancja niskoczęstotliwościowa decydująca o jakości materiału anodowego jest o 25% wyższa niż dla pozostałych kompozytów. Na tej podstawie można stwierdzić, że żadna z anod kompozytowych z niestechiometrycznym tytanianem strontu nie przyniosła poprawy parametrów pracującego ogniwa paliwowego. Oczekiwano, że ograniczenie procesu dyfuzji strontu do elektrolitu YSZ dzięki zastosowaniu anody niestechiometrycznej może skutkować większą gęstością mocy ogniwa, jednakże efektu tego nie zaobserwowano. Wydaje się, że zmiana taka mogłaby być widoczna dopiero w przypadku cienkich elektrolitów. Skoro dyfuzja strontu do wnętrza elektrolitu sięga kilku mikrometrów, to przy grubości YSZ równej 0,8 mm ewentualna korzyść wynikająca z ograniczenia tej dyfuzji nie będzie w ogóle zauważalna.

5.4.2. Nasączenie anody 70STNb2-30YSZ niklem

W celu poprawy właściwości katalitycznych procesu elektrochemicznego utleniania wodoru na anodzie kompozytowej 70STNb2-30YSZ, porowata warstwa anody była nasączana 0,1M roztworem azotanu niklu w alkoholu etylowym i następnie suszona. Nikiel charakteryzuje się dużą efektywnością rozrywania wiązań wodorowych w molekułę H-H [36], dlatego stanowi jeden z dwóch podstawowych składników komercyjnie, jak dotąd, stosowanej anody Ni-YSZ. Jednakże duża zawartość objętościowa niklu w anodzie

proceeds to degradation of the anode over time due to the tendency of nickel to agglomerate at temperatures higher than 500°C. In connection with this, reduced in hydrogen at a temperature of 1400°C for 10h anode 70STNb2-30YSZ saturated with nickel only in the range up to 5% weight. The amount of introduced nickel was determined on the basis of the change in the mass of the whole anode. Results presented in this chapter were partially published in the work [135].

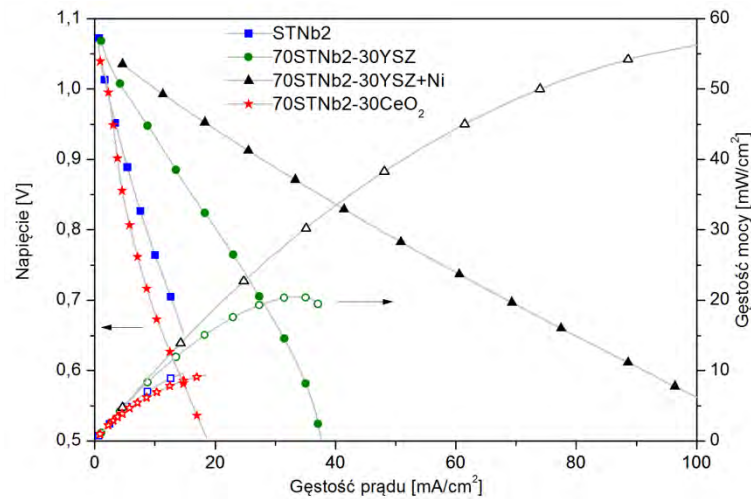
An X-ray diffraction analysis was conducted on the prepared anodes. The X-ray diffraction pattern of the 70STNb2-30YSZ composite saturated with 1% weight nickel is shown in Fig. 73:



Rys.73: Dyfraktogram rentgenowski kompozytu 70STNb2-30YSZ po nasączeniu niklem w 1% wagowym

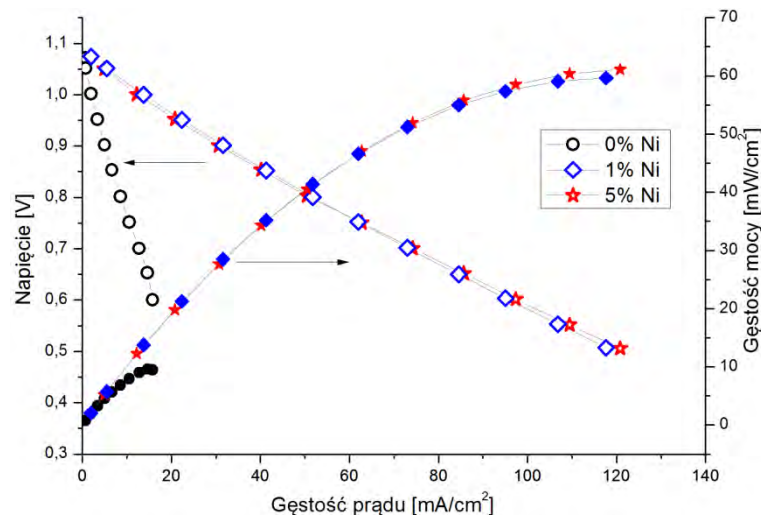
From Fig. 73 it can be seen that the X-ray diffraction pattern of the 70STNb2-30YSZ composite saturated with nickel consists primarily of reflections that can be assigned to the phases SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3-δ} and YSZ in the composition. For the value 2θ=44,5° a diffraction reflection is visible originating from metallic nickel. Apart from this, no additional reflections were observed, which would indicate the occurrence of any reaction between the components of the composite and the nickel introduced into the matrix of the composite as a nickel nitrate solution.

Next, the electrochemical characteristics of the anode operating at 70STNb2-30YSZ composite saturated with 1% weight nickel were studied. Comparison of the obtained I-V dependence and the power density of the anode with the results for the previously studied anodes is presented in Fig. 74:



Rys.74: Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wykresy gęstości mocy ogniw z różnymi anodami (w tym 70STNb2-30YSZ nasączona niklem) zmierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H₂:3%H₂O

Jak wskazuje Rys.74, nasączenie anody kompozytowej 70STNb2-30YSZ niklem tylko w 1% wagowym przyniosło trzykrotne zwiększenie gęstości mocy pracującego ogniwa w stosunku do ogniwa z anodą 70STNb2-30YSZ. Aby ocenić wpływ ilości wprowadzanego niklu do matrycy 70STNb2-30YSZ na wydajność pracy ogniwa paliwowego, wyznaczono również charakterystyki prądowo-napięciowe oraz moc ogniw przy udziale niklu równym odpowiednio 0, 1 i 5% wagowych (Rys.75).

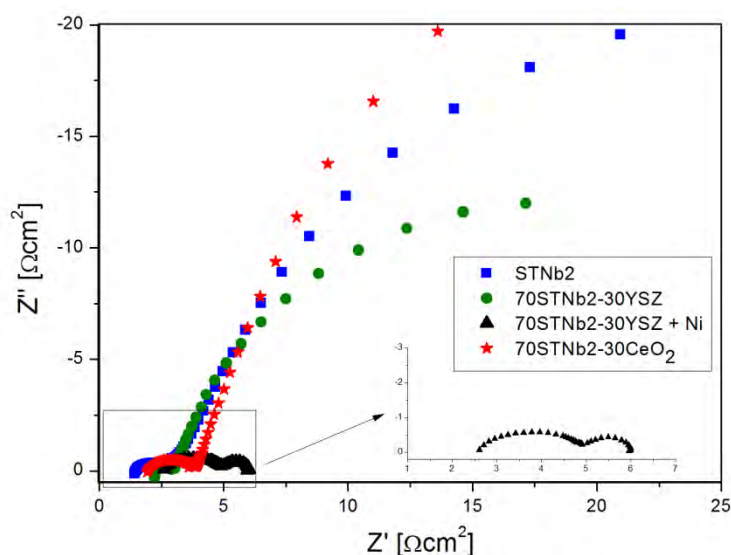


Rys.75: Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wykresy gęstości mocy ogniwa z anodą 70STNb2-30YSZ nasączoną różnymi ilościami niklu, zmierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H₂:3%H₂O

Jak widać na Rys.75, zarówno ogniwo z anodą nasączoną 1% wagowym niklu jak i 5% wagowymi niklu mają bardzo zbliżone charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wynikającą z nich gęstość mocy. Można zatem wnioskować, że zaledwie 1% wagowy niklu wprowadzony do anody kompozytowej 70STNb2-30YSZ zapewnia jej wystarczającą

aktywność katalityczną utleniania wodoru pozwalającą zredukować rezystancję polaryzacyjną ogniwa. Jak już wspomniano, nasączenia większej ilości niklu nie były prowadzone ze względu na ryzyko późniejszej aglomeracji ziaren niklu w warunkach pracy ogniwa.

Za pomocą spektroskopii impedancyjnej przeprowadzono badania mające na celu rozróżnienie procesów o różnych stałych czasowych zachodzących w ogniwie paliwowym. Uzyskany wykres impedancyjny (tzw. wykres Nyquista) ogniwa z anodą kompozytową nasączoną niklem zestawione z wykresami dla pozostałych zbadanych wcześniej anod przedstawia Rys.76. Wartości składowych rezystancji obliczone na podstawie tych wykresów w odniesieniu do wykresu wzorcowego (Rys.55) zaprezentowane zostały w Tabeli 9.



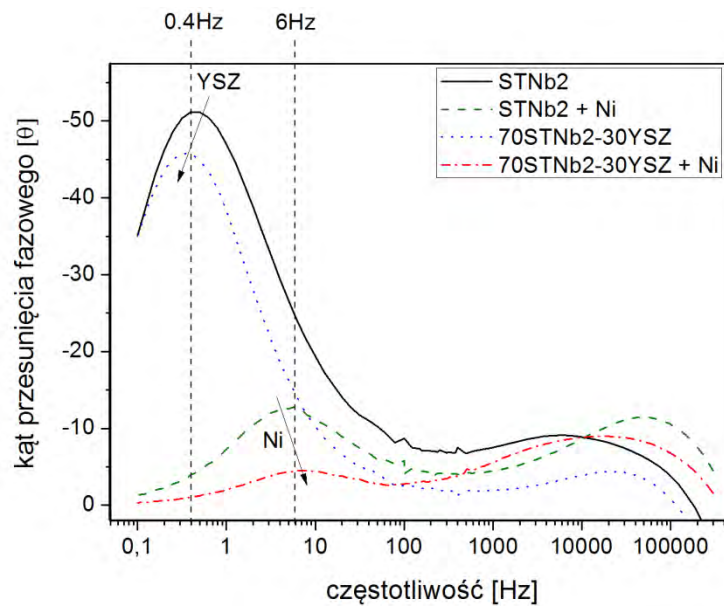
Rys.76: Wykresy impedancyjne ogniw z różnymi anodami (w tym 70STNb2-30YSZ nasączona niklem) zmierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze 97%H₂:3%H₂O

Tabela 9: Wartości składowych rezystancji ogniwa paliwowego wyznaczone z wykresów impedancyjnych oraz maksymalne gęstości mocy uzyskane dla ogniw o różnych materiałach anodowych (w tym 70STNb2-30YSZ nasączonej niklem), mierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H₂:3%H₂O

Rodzaj anody w ogniwie	Mierzone przy OCV			Maksymalna gęstości mocy [mW/cm ²]
	R _{OHM} [Ωcm ²]	R _{Hf} [Ωcm ²]	R _{LF} [Ωcm ²]	
STNb2	1,5	1,1	50,0	12,0
70STNb2-30YSZ	2,3	0,6	30,2	20,5
70STNb2-30CeO ₂	2,0	1,9	63,0	9,5
70STNb2-30YSZ + Ni	2,5	2,5	1,1	57,5

Jak już wspomniano w rozdziale 5.3.4., rezystancja omowa (R_{OHM}) jest porównywalna dla wszystkich zbadanych ogniw i odpowiada rezystancji elektrolitu, doprowadzeń elektrycznych oraz rezystancji materiału anodowego. Zbliżone do siebie są również

wartości rezystancji wysokoczęstotliwościowej (R_{HF}), natomiast wyraźne różnice widoczne są w przypadku rezystancji niskoczęstotliwościowej (R_{LF}). Zastosowanie kompozytu 70STNb2-30YSZ zamiast anody STNb2 prowadzi do prawie dwukrotnego spadku rezystancji R_{LF} , a nasączenie anody kompozytowej niklem w 1% wagowym obniża dodatkowo tą rezystancję więcej niż o rząd wielkości. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi [137] to właśnie rezystancja niskoczęstotliwościowa (R_{LF}) decyduje o jakości materiału anodowego. W celu dokładniejszej analizy wpływu nasączania niklem na właściwości anody na bazie STNb2 wyznaczono zależności impedancyjne zbadanych ogniw w postaci tzw. wykresów Bodego. Uzyskane rezultaty prezentuje Rys.77:



Rys.77: Wykresy Bodego impedancji ogniw z różnymi anodami zmierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze 97%H₂:3%H₂O

Z wykresów Bodego (Rys.77) wynika, zastosowanie anody kompozytowej 70STNb2-30YSZ zamiast STNb2 powoduje niewielkie przesunięcie charakterystycznej częstotliwości procesu niskoczęstotliwościowego w kierunku niższych wartości. Z kolei nasączenie anody kompozytowej niklem powoduje zmianę charakterystycznej częstotliwości procesu niskoczęstotliwościowego z 0,4 Hz na 6 Hz. Jak wskazują doniesienia literaturowe, na zmianę owej charakterystycznej częstotliwości procesu niskoczęstotliwościowego wpływ może mieć wiele czynników [147]. Jednym z nich może być impedancja związana z dyfuzją gazu (10–0,01 Hz) [148]. W pracy [23] wykazano, że wprowadzenie aktywnego katalitycznie związku Ni-CGO do matrycy w postaci tytanianu strontu domieszkowanego niobem wyraźnie obniżyło charakterystyczną częstotliwości procesu niskoczęstotliwościowego. Autorzy zasugerowali, że ze względu na niewielki rozmiar porów matrycy nasączenie mogło przyczynić się do ograniczenia procesu dyfuzji gazu w anodzie, co było następnie

widoczne na wykresach impedancyjnych badanego ogniwa. Jednakże na Rys.77 widoczna jest dokładnie odwrotna zależność. Nasączenie niklem w 1% wagowym prowadzi do zwiększenia charakterystycznej częstotliwości procesu niskoczęstotliwościowego. Wydaje się, że tak niewielka ilość niklu w matrycy, nie powinna istotnie wpływać na ograniczenie dyfuzji gazu.

Podsumowanie rozdziału 5.4.

W niniejszym rozdziale opisano dwa sposoby modyfikacji właściwości kompozytu 70STNb2-30YSZ, które miały prowadzić do poprawy parametrów pracującego ogniwa paliwowego. Pierwsza modyfikacja polegała na zastosowaniu w kompozycie niestechiometrycznego tytanianu strontu z niedomiarem strontu do 9% molowych. Głównym celem takiej zmiany było ograniczenie niepożądanej dyfuzji strontu z anody do warstwy elektrolitu YSZ oraz między ziarnami kompozytu. Druga modyfikacja polegała na nasączeniu kompozytowej anody 70STNb2-30YSZ związkiem aktywnym katalitycznie dla elektrochemicznego utleniania wodoru, np. niklem. Zaprezentowano wyniki badań strukturalnych i elektrycznych tak przygotowanych materiałów oraz rezultaty pomiarów parametrów pracy ogniwa paliwowych, w których anodę stanowił odpowiednio zmodyfikowany kompozyt STNb2-YSZ. Najważniejsze wnioski z przeprowadzonych badań są następujące:

- Zastosowanie tytanianu strontu z niedomiarem Sr jako anody prowadzi do ograniczenia niepożądanej dyfuzji strontu do podłoża elektrolitowego YSZ. Użycie tego materiału jako składnika kompozytu pełniącego rolę anody w ogniwie nie skutkuje poprawą parametrów pracy ogniwa paliwowego.
- Nasączenie anody kompozytowej 70STNb2-30YSZ bardzo niewielką ilością niklu (1-5% wagowych) trzykrotnie zwiększa gęstość mocy pracującego ogniwa oraz obniża niskoczęstotliwościową składową rezystancji polaryzacyjnej o ponad rząd wielkości.

Można zatem stwierdzić, że zastosowanie anody kompozytowej z niestechiometrycznym tytanianem strontu nie poprawia parametrów pracy ogniwa o konfiguracji bazującej na elemencie nośnym w postaci podłoża elektrolitowego YSZ o grubości 0,8 mm. Ewentualna korzyść z ograniczenia procesu dyfuzji strontu do elektrolitu YSZ może być widoczna dopiero w przypadku cienkich elektrolitów w konfiguracji ogniwa na elemencie nośnym w postaci anody.

Z kolei modyfikacja struktury powierzchniowej kompozytu poprzez nasączenie go niklem podnosi aktywność katalityczną elektrochemicznego utleniania wodoru na anodzie i tym samym bardzo wyraźnie poprawia parametry pracy ogniwa paliwowego. Uzyskiwana gęstość mocy jest porównywalna z wartością osiąganą przez ogniwa wykorzystujące cermet niklowy Ni-YSZ. W ten sposób wykazano trzecią tezę rozprawy doktorskiej.

6. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono wyniki badań kompozytów tytanianu strontu domieszkowanego niobem (STNb2) z wybranymi tlenkami przewodzącymi jonowo (YSZ, CeO₂) dobranymi w różnych stosunkach wagowych (objętościowych). Materiały przygotowywano przy użyciu prostej i powtarzalnej metody mieszania substratów proszkowych w młynie kulowym, a następnie poddawano je obróbce w wysokich temperaturach (1200-1400°C) w szerokim zakresie ciśnień parcyjnych tlenu (0,2-10⁻³¹ atm). Zbadano właściwości kompozytów zarówno w postaci próbek objętościowych, jak również naniesionych jako porowata warstwa na podłoże elektrolitowym YSZ.

W celu określenia optymalnych składów kompozytów oraz warunków preparatyki umożliwiających otrzymanie związków charakteryzujących się przewodnością elektryczną równą co najmniej 1 Scm⁻¹ oraz stabilnością mechaniczną i chemiczną w szerokim zakresie ciśnień parcyjnych tlenu przeprowadzono badania strukturalne i elektryczne wytworzonych materiałów.

Badania przeprowadzone metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD) wykazały, że składniki kompozytów STNb2-YSZ w całym zakresie badanych temperatur i ciśnień parcyjnych tlenu nie wchodzi z sobą w reakcje, które skutkowałyby powstaniem dodatkowych refleksów w dyfraktogramie rentgenowskim wyjściowego związku. Z kolei w przypadku kompozytów STNb2-CeO₂ zaobserwowano, że pod wpływem redukcji w wysokich temperaturach zmienia się stopień utleniania ceru z Ce⁴⁺ na Ce³⁺, prowadząc do powstania dodatkowych refleksów w dyfraktogramie rentgenowskim, które można przyporządkować fazie Ce₂O₃. Wykazano również, że w dyfraktogramie rentgenowskim kompozytu 85STNb2-15CeO₂ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h nie występują żadne refleksy, które można by było przyporządkować którejkolwiek z faz zawierających cer. W celu lepszego zrozumienia zjawiska przeprowadzono również systematyczne badania tlenku ceru wygrzewanego w szerokim zakresie temperatur i ciśnień parcyjnych tlenu. Bazując na tzw. wykresach Ellinghama zaproponowano, że w warunkach wysokotemperaturowej redukcji tlenek ceru w kompozycie mógł ulec częściowej dekompozycji do ceru metalicznego, a następnie odparować.

Analiza morfologii próbek przeprowadzona metodami SEM i AFM wykazała, że mikrostruktura kompozytów STNb2-CeO₂ wyraźnie zależy o ciśnienia, pod jakim prasowane są próbki. W materiale prasowanym pod niższym ciśnieniem zaobserwowano efekt dyfuzji ceru, skutkujący wyraźną aglomeracją ziaren tlenku ceru. Podobne zjawisko aglomeracji ziaren zawierających cer na powierzchni porowatej warstwy kompozytu

STNb2-CeO₂ po redukcji w wodorze potwierdzono metodą EDX. Zaobserwowano również zjawisko pękania kompozytów STNb2-CeO₂, zawierających co najmniej 30% wagowych tlenku ceru. Należy sądzić, że jest to wynik niedopasowania współczynników rozszerzalności termicznej składników kompozytów w zakresie niskich ciśnień parcjalnych tlenu.

Udowodniono, że warstwa kompozytu 70STNb2-30YSZ zastosowanego jako anoda w tlenkowym ogniwie paliwowym jest porowata i charakteryzuje się równomierną dystrybucją faz w kompozycie. W przypadku kompozytu 70STNb2-30CeO₂ pełniącego rolę anody porowatość warstwy jest zbyt niska, by umożliwić dyfuzję paliwa, a ponadto na powierzchni anody tworzy się dodatkowa gęsta warstwa złożona z ziaren tlenku ceru. Wykazano również, że zarówno kompozyt 70STNb2-30YSZ jak i 70STNb2-30CeO₂ zastosowane jako warstwa funkcjonalna pomiędzy anodą STNb2 i elektrolitem YSZ prezentują wystarczającą porowatość, by umożliwić dyfuzję paliwa do obszaru granicy trzech faz oraz wykazują dobrą adhezję do podłoża elektrolitowego YSZ.

Przeprowadzono również badania dyfuzji pierwiastków między warstwą kompozytu a podłożem YSZ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C. Analiza EDX potwierdziła dyfuzję strontu i tytanu na głębokość kilku mikrometrów do warstwy elektrolitu YSZ oraz itru i cyrkonu na głębokość kilku mikrometrów do warstwy kompozytu. Ponadto, w przypadku kompozytów z tlenkiem ceru, wykazano również dyfuzję ceru do podłoża YSZ. Zaobserwowany proces dyfuzji między komponentami ogniwa pozwala przypuszczać, że analogiczne zjawisko występuje między ziarnami faz w samym kompozycie. Jest to efekt niepożądany, zwłaszcza, jeśli chodzi o dyfuzję pierwiastków do ziaren YSZ, ponieważ skutkuje on powstaniem faz charakteryzujących się obniżoną przewodnością jonową. Zjawisko to będzie szczególnie niebezpieczne w przypadku cienkich elektrolitów (kilkanaście mikrometrów grubości), ponieważ obniżenie przewodnictwa jonowego elektrolitu kosztem wprowadzenia przewodnictwa elektronowego na głębokości kilku mikrometrów będzie skutkowało spadkiem gęstości mocy pracującego ogniwa paliwowego.

Badania elektryczne próbek objętościowych oraz warstw kompozytów osadzonych na podłożu YSZ pokazały, że redukcja w wodorze w temperaturze 1400°C jest konieczna, aby uzyskać materiał o przewodności elektrycznej na poziomie kilku Scm⁻¹ przy jednoczesnym zachowaniu stabilności mechanicznej materiału. Wykazano również, że materiał zawierający 50% wagowych fazy STNb2 w kompozycie charakteryzuje się bardzo niską przewodnością elektryczną ze względu na brak ścieżki perkolacyjnej dla ruchu

elektronów. Dopiero przy udziale wagowym fazy STNb2 w kompozycji równym 70% następuje gwałtowny wzrost wartości przewodności elektrycznej do poziomu satysfakcjonującego z punktu widzenia potencjalnego zastosowania tych materiałów jako anody w tlenkowych ogniwach paliwowych. Postawiono hipotezę, że dominującym zjawiskiem w próbkach objętościowych 85STNb2-15YSZ oraz 85STNb2-15CeO₂ jest transport elektronów w matrycy STNb2, a faza z założenia przewodząca jonowo odgrywa rolę tożsamą do porów w próbce STNb2. Mogłoby to jednocześnie tłumaczyć zmianę temperaturowego charakteru przewodnictwa kompozytu w stosunku do gęstej próbki tytanianu strontu. Jednakże porównanie wartości przewodności elektrycznej kompozytu o danym ułamku objętościowym fazy przewodzącej jonowo z przewodnością elektryczną tytanianu strontu o takim samym ułamku objętościowym porów dowodzi, że istnieje jeszcze dodatkowa przyczyna znacznego obniżenia przewodności elektrycznej kompozytu, np. efekty zachodzące na granicach ziaren. Zaobserwowano również, że przewodność elektryczna porowatej warstwy kompozytu 85STNb2-15YSZ naniesionej na podłoże YSZ jest o dwa rzędy wielkości niższa niż w przypadku próbki objętościowej, zaś dla kompozytu 85STNb2-15CeO₂ różnica ta jest zaledwie kilkukrotna. Jednocześnie wykazano, że energia aktywacji procesu przewodzenia dla kompozytów STNb2-YSZ jest zdecydowanie niższa niż dla kompozytów z STNb2-CeO₂ i dodatkowo zmienia się w zależności od temperatury. Wyraźny wzrost energii aktywacji procesu przewodzenia kompozytów STNb2-CeO₂ w wyższych temperaturach wynika z wkładu przewodnictwa elektronowego tlenku ceru do całkowitego przewodnictwa elektrycznego kompozytu w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu.

W celu oceny przydatności wytworzonych kompozytów w tlenkowych ogniwach paliwowych przeprowadzono analizę parametrów elektrycznych pracujących ogniw, w których materiały kompozytowe zastosowane zostały jako anoda osadzona podłożu YSZ o grubości 0,8 mm. Metoda spektroskopii impedancyjnej posłużyła do rozdzielenia procesów o różnych stałych czasowych zachodzących w ogniwie paliwowym. Wykazano, że zastosowanie kompozytu 70STNb2-30YSZ jako anody prowadzi do dwukrotnego zwiększenia gęstości mocy ogniwa oraz prawie dwukrotnego zmniejszenia składowej niskoczęstotliwościowej rezystancji polaryzacyjnej w stosunku do ogniwa z jednofazową anodą STNb2. Jest to związane z wydłużeniem granicy trzech faz dla elektrochemicznego utleniania wodoru na anodzie dzięki wprowadzeniu składnika przewodzącego jonowo (YSZ) do materiału anody. Podobnego efektu nie zaobserwowano w przypadku kompozytów z tlenkiem ceru.

W ostatniej części rozprawy przedstawiono rezultaty prac będących próbą modyfikacji właściwości wytworzonych związków kompozytowych, mającej na celu poprawę parametrów elektrycznych ogniwa pracującego z tego typu anodą. Na podstawie doniesień literaturowych oraz wykonanych badań własnych wytworzono materiały kompozytowe, w których składnikiem przewodzącym jonowo był YSZ, natomiast fazę przewodzącą elektronowo stanowił niestechiometryczny tytanian strontu. Przeprowadzone badania nie potwierdziły hipotezy, że zastosowanie związku z niedomiarem strontu ograniczy dyfuzję strontu do YSZ i tym samym spowoduje poprawę parametrów pracy ogniwa. Wykazano natomiast, że wprowadzenie do matrycy stechiometrycznego kompozytu 70STNb2-30YSZ zaledwie 1% wagowego niklu, który jest znanym materiałem aktywnym katalitycznie, zwiększa gęstość mocy ogniwa trzykrotnie w stosunku do ogniwa z anodą 70STNb2-30YSZ oraz obniża składową niskoczęstotliwościową rezystancji polaryzacyjnej o ponad rząd wielkości.

W pracy doktorskiej przeprowadzono również analizę możliwości zastosowania trzech wybranych modeli z teorii perkolacji w celu obliczenia przewodności elektrycznej wytworzonych materiałów kompozytowych o różnych składach i w różnym zakresie temperatur. Wykazano znaczne przesunięcie progu perkolacji dla przewodnictwa elektronowego w wytworzonych kompozytach w stosunku do typowych układów dwuskładnikowych. Wyniki badań wskazują, że dopiero przy udziale objętościowym fazy STNb2 w kompozycie przekraczającym 50% w badanych związkach powstaje ścieżka perkolacyjna dla ruchu elektronów, jednak satysfakcjonujący poziom przewodnictwa elektronowego jest osiągany dla próbek zawierających co najmniej 70% objętościowych fazy STNb2 w kompozycie. Jednocześnie dowiedziono, że żaden z analizowanych modeli perkolacyjnych nie odzwierciedla doświadczalnie mierzonych wartości przewodności elektrycznej w pełnym zakresie badanych składów kompozytów. Jest to związane z pominięciem w analizowanych modelach kluczowych aspektów odpowiadających za przewodność wytworzonych materiałów kompozytowych, takich jak rola granic międzyziarnowych i ich wpływ na ograniczenie transportu nośników ładunku w kompozycie, czy zjawisko dyfuzji pierwiastków między składnikami kompozytu, które może skutkować powstawaniem dodatkowych wysokooporowych faz w materiale.

Na podstawie badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej można wyciągnąć wniosek, że kompozyt 70STNb2-30YSZ spełnia wymagania w zakresie właściwości strukturalnych i transportowych stawiane materiałom na anodę lub przede

wszystkim na warstwę funkcjonalną między anodą a elektrolitem w tlenkowym ogniwie paliwowym. Zastosowanie go jako anody prowadzi do wyraźnego zwiększenia gęstości mocy ogniwa oraz do kilkukrotnego zmniejszenia rezystancji polaryzacyjnej ogniwa w stosunku do ogniwa pracującego z anodą jednofazową STNb2. Wykorzystanie kompozytów z CeO₂ jest natomiast bardzo problematyczne i nie prowadzi do poprawy parametrów elektrycznych pracującego ogniwa. Stwierdzono również, że konieczne jest zastosowanie innych metod preparatyki ogniwa paliwowego, które pozwoliłyby uniknąć wspólnej wysokotemperaturowej redukcji elektrolitu i osadzonej na nim anody. Przykładowo, dzięki modyfikacji konfiguracji ogniwa na tzw. konfigurację z elementem nośnym w postaci anody (ang. *anode supported SOFC*, AS-SOFC) możliwe jest zastosowanie jednej z niskotemperaturowych metod osadzania cienkich elektrolitów (np. piroliza aerozolowa). W ten sposób materiał elektrolitu osadzany jest na pierwotnie zredukowanym podłożu anodowym bez konieczności wspólnej redukcji obu komponentów. Takie podejście technologiczne powinno zminimalizować niepożądany efekt dyfuzji pierwiastków między anodą a elektrolitem. Innym sposobem ograniczenia dyfuzji strontu do warstwy elektrolitu może być zastosowanie kompozytu zawierającego tytanian strontu z niedomiarem strontu, jednak korzyści z takiego rozwiązania mogą być widoczne dopiero w cienkowarstwowych elektrolitach. W celu dalszej poprawy parametrów elektrycznych pracującego ogniwa konieczne jest nasączenie warstwy anody związkami aktywnymi katalitycznie dla elektrochemicznego utleniania wodoru. Wykazano, że dzięki niewielkiemu dodatkowi niklu parametry elektryczne ogniwa z anodą kompozytową 70STNb2-30YSZ stają się porównywalne z parametrami ogniwa wykorzystującego komercyjnie stosowaną anodę Ni-YSZ.

Wyniki badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej umożliwiły zaproponowanie nowego, taniego i łatwego w produkcji związku na anodę lub warstwę funkcjonalną między anodą STNb2 a elektrolitem YSZ, który może stanowić alternatywę dla obciążonego licznymi ograniczeniami cermetu niklowego. Zastosowanie nowych materiałów może przyczynić się do upowszechnienia technologii tlenkowych ogniw paliwowych na szeroką skalę, w tym w energetyce rozproszonej wykorzystującej biogaz lub paliwa węglowodorowe do zasilania ogniwa. Ponadto, niniejsza rozprawa doktorska uzupełnia istniejący stan wiedzy na temat właściwości strukturalnych i transportowych kompozytów na bazie tytanianu strontu oraz weryfikuje możliwość zastosowania

wybranych modeli z teorii perkolacji do opisu mechanizmów przewodnictwa elektrycznego w tych materiałach.

Opisane w niniejszej rozprawie doktorskiej prace badawcze prowadzone były w zespole naukowym Katedry Fizyki Ciała Stałego Politechniki Gdańskiej pod opieką dr hab. inż. Bogusława Kusza, prof. nadzw. PG oraz we współpracy z grupą badawczą Katedry Inżynierii Biomedycznej Politechniki Gdańskiej kierowaną przez dr hab. inż. Piotra Jasińskiego, prof. nadzw. PG. Rezultaty prowadzonych prac zostały opublikowane w siedmiu publikacjach z listy JCR [2,57,124,125,126,141,142] oraz były przedstawiane w postaci kilkunastu prezentacji ustnych i posterowych na konferencjach naukowych o zasięgu krajowym i międzynarodowym. Badania wstępne mające na celu wybór optymalnego składu anody o strukturze perowskitu były częściowo prowadzone w ramach projektu badawczego MNiSW: N511 005 31/0576 o temacie: „*Nowe anodowe materiały perowskitowe do konstrukcji średnitemperaturowych tlenkowych ogniw paliwowych*” realizowanego na Politechnice Gdańskiej w latach 2006-2009, zaś znaczna część badań dotycząca materiałów kompozytowych prowadzona była w ramach projektu badawczego NCN Preludium o temacie: „*Kompozyty o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym do zastosowań w gradientowych tlenkowych ogniwach paliwowych*” (NCN: DEC-2011/01/N/ST5/0557).

7. Wykaz symboli i skrótów

Wykaz skrótów

AFC	Alkaline Fuel Cell - Alkaliczne ogniwo paliwowe
AS-SOFC	Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell - Tlenkowe ogniwo paliwowe z elementem nośnym w postaci anody
AT	Active Thickness – Grubość aktywna elektrody
CGO	Gadolinia-Doped Ceria - tlenek ceru domieszkowany tlenkiem gadolinu ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$)
CHP	Combined Heat and Power – Kogeneracja ciepła i energii elektrycznej
CSO	Ceria Samaria Composite – Kompozyt tlenku ceru i tlenku samaru ($\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$)
EMA	Effective-Medium Approximation – Przybliżenie ośrodka efektywnego
EMPT	Effective-Medium Percolation Theory – Teoria perkolacji dla ośrodka efektywnego
IT-SOFC	Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell – Średnotemperaturowe tlenkowe ogniwo paliwowe
LNF	Lanthanum Nickel Ferrite – Żelazian lantanu domieszkowany nikiem ($\text{La}(\text{Ni},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$)
LSCF	Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite – Żelazian strontu domieszkowany lantanem i kobaltem ($(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$)
LSCO	Lanthanum Strontium Cobaltite – Kobaltyn strontu domieszkowany lantanem
LSGM	Strontium Gallium-Doped Lanthanum-Manganite – Manganian lantanu domieszkowany strontem i galem ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_3$)
LSM	Strontium-Doped Lanthanum-Manganite – Manganian lantanu domieszkowany strontem ($(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$)
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell - Ogniwo paliwowe ze stopionych węglanów
MIEC	Mixed Ionic-Electronic Conductor – Mieszany przewodnik jonowo-elektronowy
Ni-YSZ	Nickel Cermet - Cermet niklowy (kompozyt NiO i YSZ)
OCV	Open Circuit Voltage - Napięcie otwartego obwodu
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell - Ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell - Ogniwo paliwowe z membraną polimerową
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell – Tlenkowe ogniwo paliwowe
$\text{SrO}_{R/P}$	Ruddlesden-Popper Phase - faza Ruddlesdena-Poppera
SSZ	Scandia Stabilized Zirconia, - Tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem skandiu ($\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2-x/2}$)
STNb2	Nb-doped Strontium Titanate - Tytanian strontu domieszkowany w 2% molowych niobem ($\text{SrTi}_{0,98}\text{Nb}_{0,02}\text{O}_{3-\delta}$)
TBP	Three Phase Boundary - Granica trzech faz
TEC	Thermal Expansion Coefficient - Współczynnik rozszerzalności termicznej
YbSZ	Ytterbia Stabilized Zirconia - tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem iterbu
YSB	Yttria Stabilized Bismuth - Tlenek bizmutu stabilizowany tlenkiem itru

YSZ Yttria Stabilized Zirconia - Tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru w 8% molowych ($(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$)

Wykaz symboli

σ	Przewodność elektryczna materiału [$S\text{cm}^{-1}$]
σ_e	Przewodność elektronowa [$S\text{cm}^{-1}$]
σ_h	Przewodność dziurowa [$S\text{cm}^{-1}$]
σ_{ion}	Przewodność jonowa [$S\text{cm}^{-1}$]
$\tilde{\sigma}_{ed}^{tra,eff}$	Bezwymiarowa efektywna wewnętrzcząsteczkowa przewodność elektronowa kompozytu dwuskładnikowego
$\tilde{\sigma}_{el}^{tra,eff}$	Bezwymiarowa efektywna wewnętrzcząsteczkowa przewodność jonowa kompozytu dwuskładnikowego
$\tilde{\lambda}_{TPB,eff}^V$	Bezwymiarowa efektywna długość granicy trzech faz przypadająca na jednostkę objętości
ψ_{ed}	Ułamek objętościowy materiału anody w kompozycie
λ	Długość fali [m]
ρ	Gęstość materiału [gcm^{-3}]
ρ	Oporność elektryczna materiału [Ωm]
ρ_{nafty}	Gęstość nafty [gcm^{-3}]
ρ_{teor}	Gęstość teoretyczna [gcm^{-3}]
d_{hkl}	Odległość między kolejnymi płaszczyznami hkl [m]
d	Grubość próbki [m]
E^0	Napięcie odwracalne ogniwa w warunkach standardowych [V]
$f\left(\frac{R_A}{R_B}\right)$	Funkcja korelująca w metodzie van der Pauw
F	Stała Faraday'a
l	Odległość między elektrodami napięciowymi w czteropunktowym pomiarze oporu właściwego materiału [m]
m_{mokra}	Masa spieku zanurzonego w naftcie [kg]
m_{sucha}	Masa suchego spieku [kg]
$m_{zwilżona}$	Masa spieku nasączonego naftą [kg]
n	Rząd refleksu dyfrakcyjnego
p	Ułamek zapełnionych węzłów (wiązań)
$p(H_2)$	Ciśnienie parcjalne wodoru [atm]
$p(H_2O)$	Ciśnienie parcjalne pary wodnej [atm]
$p(O_2)$	Ciśnienie parcjalne tlenu [atm]
P_c	Porowatość całkowita [%]
P_o	Porowatość otwarta [%]
P_z	Porowatość zamknięta [%]
p_c	Próg perkolacji
p_c	Próg perkolacji
p_c^{bond}	Próg perkolacji dla wiązań
p_c^{site}	Próg perkolacji dla węzłów sieci

R	Opór elektryczny [Ω]
R	Uniwersalna stała gazowa
r_{cd}	Promień cząstki anody w kompozycie [m]
r_{el}	Promień cząstki elektrolitu w kompozycie [m]
R_{HF}	Rezystancja wysokoczęstotliwościowa [Ω]
R_{LF}	Rezystancja niskoczęstotliwościowa [Ω]
R_{OHM}	Rezystancja omowa całego układu ogniwa paliwowego [Ω]
S	Powierzchnia przekroju poprzecznego próbki [m]
T	Temperatura [K]
U_i	Energia potrzebna do przeniesienia jonu z ∞ do pozycji międzywęzłowej
[eV]	
U_v	Energia potrzebna do przeniesienia jonu z normalnego położenia w sieci do ∞ [eV]
V	Krytyczna zawartość objętościowa
v	Współczynnik wypełnienia sieci
z	Liczba koordynacyjna
Z'	Rzeczywista część impedancji [Ω]
Z''	Urojona część impedancji [Ω]
Θ	Kąt padania wiązki dyfrakcyjnej na próbkę [$^\circ$]

8. Spis rysunków i tabel

Spis rysunków

Rys.1: Rodzaje ogniwi paliwowych z uwzględnieniem typowej temperatury pracy, rodzaju doprowadzanego paliwa oraz rodzaju jonów transportowanych przez elektrolit: SOFC – Tlenkowe ogniwo paliwowe (ang. <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>), MCFC – Ogniwo paliwowe ze stopionych węglanów (ang. <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>), AFC - Alkaliczne ogniwo paliwowe (ang. <i>Alkaline Fuel Cell</i>), PAFC - Ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (ang. <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>) PEMFC - Ogniwo paliwowe z membraną polimerową (ang. <i>Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>) (na podstawie [28])	19
Rys.2: Charakterystyka napięciowo-prądowa typowego ogniwa pracującego w temperaturze 800°C pod ciśnieniem normalnym, uwzględniająca udział trzech dominujących rodzajów strat: A – polaryzacja aktywacyjna, B – polaryzacja omowa, C – polaryzacja stężeniowa (na podstawie [27])	21
Rys.3: Schemat reakcji utleniania wodoru w przypadku: a) przewodnika elektronowego, b) kompozytu z przewodników jonowego i elektronowego, c) mieszanego przewodnika jonowo-elektronowego (zmodyfikowano na podstawie [37])	23
Rys.4: Wymagania stawiane poszczególnym komponentom tlenkowego ogniwa paliwowego SOFC (na podstawie [37-39]).	24
Rys.5: Przewodność elektryczna wybranych materiałów elektrolitowych w funkcji odwrotności temperatury [26,51]	28
Rys.6: Schemat półogniwa przedstawiający układ gradientowej katody na podłożu YSZ [54]	30
Rys.7: Schemat ideowy układu warstw w ogniwie SOFC: (a) Kompozyt jako warstwa funkcjonalna między elektrolitem (jasne kółka) a anodą (ciemne kółka). Linie łamane wyznaczają potencjalne ścieżki dla ruchu elektronów (A,B) oraz jonów tlenu (C,D) w kompozycie. Linie A i C oznaczają istniejącą ścieżkę perkolacyjną między elektrolitem i anodą (możliwy transport nośników ładunku przez kompozyt), zaś B i D brak ścieżki perkolacyjnej dla ruchu nośników ładunku między elektrolitem i anodą; (b) Kompozyty jako warstwy funkcjonalne między elektrodami i elektrolitem (zmodyfikowano na podstawie [55]).	31
Rys.8: Komórka elementarna tytanianu strontu	34
Rys.9: Przewodność elektryczna SrTiO ₃ domieszkowanego Nb i Y w temperaturze 800°C przy różnych ciśnieniach parcjalnych tlenu p(O ₂). Opis “H ₂ /N ₂ ” oznacza próbki spiekane w atmosferze 7% H ₂ /93% Ar, zaś opis “H ₂ /N ₂ +air” oznacza próbki spiekane w atmosferze 7% H ₂ /93% Ar i utleniane w temp. 1250°C w powietrzu [77].	38
Rys.10: Schemat struktury krystalicznej ZrO ₂ i domieszkowanego do niej Y ₂ O ₃ w celu utworzenia YSZ [88]	42
Rys.11: Wykres całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla ZrO ₂ stabilizowanego w 9% molowych: skandem (9SSZ), iterbem (9YbSZ) i itrem (9YSZ). Wykres przedstawia również zależność grubości elektrolitu o rezystancji 0,2 Ωcm ² od odwrotności temperatury [26].	44
Rys.12: Przewodność elektronowa, dziurowa i jonowa YSZ w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu dla różnych temperatur (na podstawie obliczeń Parka i Blumenthala [89]).	46
Rys.13: Komórka elementarna tlenku ceru	47
Rys.14: Wykres przewodności jonowej związków na bazie tlenku ceru: (CeO ₂) _{0,8} (LnO _{1,5}) _{0,2} w zależności od promienia jonowego wprowadzonej domieszki (Ln) w temp. 800°C [93]	48

Rys.15: Przewodność elektronowa i jonowa tlenku ceru CeO_{2-x} w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu dla próbek o różnym stopniu zanieczyszczenia: $3N CeO_{2-x}$ (czystość 99,9%), $4N CeO_{2-x}$ (czystość 99,99%), Holverson (99,9% < czystość < 99,99%) [95].	49
Rys.16: Przewodność całkowita tlenku ceru CeO_{2-x} w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu w różnych temperaturach dla próbek o różnym stopniu zanieczyszczenia: $4N CeO_{2-x}$ (czystość 99,99%), $5N CeO_{2-x}$ (czystość 99,999%), single crystal (monokryształ) [95].	50
Rys.17: a) Przepływ prądu przez przypadkowo przerzedzoną sieć kwadratową oporników b) Zachowanie kluczowych wielkości charakteryzujących perkolację dla wiązań w dwuwymiarowej sieci kwadratowej w zależności od ułamka zapełnionych wiązań. Symbole: $P(p)$ – prawdopodobieństwo perkolacji, σ/σ_0 – znormalizowana makroskopowa przewodność elektryczna sieci [99].	53
Rys.18: Znormalizowana przewodność elektryczna sieci regularnej w funkcji ułamka zapełnionych wiązań. Kółka, trójkąty – dane doświadczalne zasymulowane komputerowo dla 3-wymiarowej sieci oporników przy różnych wartościach mierzonego przewodnictwa; linie ciągłe – wyniki obliczeń z teorii EMPT [108]	57
Rys.19: Całkowita przewodność elektryczna kompozytu Ag-YSB w funkcji ułamka objętościowego fazy Ag w kompozycie. Linia ciągła została wyrysowana na podstawie modelu Wu i Liu, zaś kwadraty oznaczają wyniki badań doświadczalnych [111].	58
Rys.20: Wykres całkowitej przewodności elektrycznej Ni-YSZ w funkcji objętościowej zawartości niklu dla próbek wypiekanych w różnych w temperaturach [34].	59
Rys.21: Struktura warstwy kompozytowej umieszczonej między anodą a elektrolitem w ogniwie paliwowym: (a) przy równomiernym wypełnieniu materiałem anodowym i elektrolitowym, (b) przy przewodze materiału anodowego. Symbol AT oznacza tzw. grubość aktywną kompozytu (active thickness) [103].	61
Rys.22: Bezwymiarowa efektywna długość granicy trzech faz przypadająca na jednostkę objętości ($\tilde{\lambda}_{TPB,eff}^V$) jako funkcja ułamka objętościowego materiału anody w kompozycie (ψ_{ed}) oraz stosunku długości promieni cząstek elektrolitu i anody ($\frac{r_{el}}{r_{ed}}$) [103].	62
Rys.23: Bezwymiarowa efektywna wewnątrzcząsteczkowa przewodność elektronowa kompozytu dwuskładnikowego ($\tilde{\sigma}_{ed}^{tra,eff}$) oraz bezwymiarowa efektywna wewnątrzcząsteczkowa przewodność jonowa ($\tilde{\sigma}_{el}^{tra,eff}$) jako funkcja ułamka objętościowego materiału anody w kompozycie (ψ_{ed}) oraz stosunku długości promieni cząstek elektrolitu i anody ($\frac{r_{el}}{r_{ed}}$) [103].	63
Rys.24: Przykładowe zdjęcie wytworzonego ogniwa z anodą kompozytową 70STNb2-30YSZ i katodą LNF na elemencie nośnym w postaci elektrolitu YSZ.	72
Rys.25: Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na atomach w sieci krystalicznej	73
Rys.26: Schemat komory pomiarowej do badań przewodności właściwej metodą czteropunktową	76
Rys.27: Ideowy przykład podłączenia przewodów pomiarowych do próbki w metodzie van der Pauw.	77
Rys.28: Schemat komory pomiarowej do badań parametrów elektryczny ogniw paliwowych	78
Rys.29: Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytu 70STNb2-30YSZ: (a) przed obróbką termiczną (b) po redukcji w wodorze w temp. 1300°C przez 10h, (c) po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h,	79

(d) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h.	79
Rys.30: Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytu 70STNb2-30CeO ₂ : (a) przed obróbką termiczną, (b) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h, (c) po redukcji w wodorze w temp. 1200°C przez 10h, (d) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1200°C przez 10h, (e) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h.	81
Rys.31: Dyfraktogramy rentgenowskie kompozytu 85STNb2-15CeO ₂ : (a) przed obróbką termiczną, (b) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h, (c) po redukcji w wodorze w temp. 1200°C przez 10h, (d) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1200°C przez 10h, (e) po redukcji w wodorze H ₂ w temp. 1400°C przez 10h, (f) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h.	81
Rys.32: Dyfraktogramy rentgenowskie materiału CeO ₂ : (a) przed obróbką termiczną, (b) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h, (c) po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h, (d) po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h.	83
Rys.33: Obrazy SEM prezentujące szlifowane powierzchnie kompozytów: a) 85STNb2-15YSZ, b) 70STNb2-30YSZ i c) 50STNb2-50YSZ po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)	86
Rys.34: Obrazy SEM prezentujące szlifowane powierzchnie kompozytów: a) 85STNb2-15CeO ₂ oraz b) 70STNb2-30CeO ₂ po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSE)	87
Rys.35: Obrazy SEM prezentujące powierzchnię kompozytu 70STNb2-30CeO ₂ prasowanego pod ciśnieniem 200MPa po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).	87
Rys.36: Obraz SEM prezentujący powierzchnię kompozytu 85STNb2-15CeO ₂ prasowanego pod ciśnieniem 200MPa po spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h. Zdjęcie uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).	88
Rys.37: Obrazy AFM prezentujące powierzchnię kompozytów 70STNb2-30CeO ₂ i 85STNb2-15CeO ₂ prasowanych pod ciśnieniem 200MPa po spiekaniu w powietrzu w temperaturze 1400°C przez 3h.	89
Rys.38: Obrazy SEM: a) przelomu oraz b) powierzchni półogniwa z warstwą kompozytu 70STNb2-30CeO ₂ jako anodą po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).	90
Rys.39: Widmo EDX warstwy powierzchniowej kompozytu 70STNb2-30CeO ₂ , przedstawionej na Rys.4b.	90
Rys.40: Obrazy SEM: a) przelomu oraz b) powierzchni półogniwa z warstwą kompozytu 70STNb2-30YSZ jako anodą po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).	91

Rys.41: Obrazy SEM przelomów półogniów z warstwą kompozytów: a) 70STNb2-30YSZ oraz b) 70STNb2-30CeO ₂ zastosowanych jako warstwa funkcjonalna między anodą a elektrolitem po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).	92
Rys.42: Dystrybucja pierwiastków w sąsiedztwie interfejsu między anodą kompozytową 70STNb2-30YSZ a elektrolitem YSZ. Obszar skanowania został zaznaczony za pomocą strzałki na Rys.6a.	93
Rys.43: Dystrybucja pierwiastków w sąsiedztwie interfejsu między anodą kompozytową 70STNb2-30CeO ₂ a elektrolitem YSZ. Obszar skanowania został zaznaczony za pomocą strzałki na Rys.38a.	95
Rys.44: Dystrybucja pierwiastków w sąsiedztwie interfejsu między anodą kompozytową 70STNb2-30CeO ₂ a elektrolitem YSZ.	95
Rys.45: Obraz SEM warstwy Y _{0,04} Ce _{0,48} Zr _{0,48} O ₂ (na górze) osadzonej na podłożu YSZ (na dole) [70].	96
Rys.46: Wykres całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla kompozytów 85STNb2-15YSZ spiekanych/redukowanych w różnych temperaturach	99
Rys.47: Wykres całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla kompozytów xSTNb2-(100-x)YSZ po redukcji w H ₂ w temp. 1400°C przez 10h	100
Rys.48: Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla kompozytów xSTNb2-(100-x)CeO ₂ po redukcji w H ₂ w temp. 1400°C przez 10h	101
Rys.49: Schemat ideowy transportu nośników ładunku w półogniowie kompozyt-elektrolit badanym metodą van der Pauw wraz z proponowanym elektrycznym schematem zastępczym	102
Rys.50: Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla warstw kompozytów xSTNb2-(100-x)YSZ oraz xSTNb2-(100-x)CeO ₂ po redukcji w H ₂ w temp. 1400°C przez 10h	103
Rys.51: Porównanie przewodności elektrycznej kompozytu 85STNb2-15YSZ w postaci próbki objętościowej i w postaci warstwy na podłożu YSZ po redukcji w H ₂ w temp. 1400°C przez 10h	104
Rys.52: Porównanie przewodności elektrycznej kompozytu 85STNb2-15CeO ₂ w postaci próbki objętościowej i w postaci warstwy na podłożu YSZ po redukcji w H ₂ w temp. 1400°C przez 10h	104
Rys.53: Wykres przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla objętościowych próbek SrTi _{0,98} Nb _{0,02} O _{3-δ} o różnej porowatości po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h [2]	106
Rys.54: Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wykresy gęstości mocy ogniów z różnymi anodami zmierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	110
Rys.55: Wzorcowy wykres impedancyjny ogniwa paliwowego mierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O wraz układem zastępczym [135]	111
Rys.56: Wykresy impedancyjne ogniów z różnymi anodami zmierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	112
Rys.57: Przewodność elektryczna kompozytu 70STNb2-30YSZ w funkcji odwrotności temperatury zasymulowana w modelu Asta [111] dla różnych przewodności elektrycznych matrycy STNb2	116
Rys.58: Przewodność elektryczna kompozytu 70STNb2-30YSZ w temperaturze 800°C	

w funkcji ułamka objętościowego fazy STNb2 w kompozycie dla trzech modeli teoretycznych [109,111,112]	118
Rys.59: Porównanie przewodności elektrycznych kompozytów STNb2-YSZ w funkcji odwrotności temperatury zasymulowanych w modelu Asta [111] z danymi pomiarowymi	119
Rys.60: Dyfraktogramy rentgenowskie próbki S095TNb2: (a) po 2 etapach syntezy w powietrzu, (b) po redukcji w H ₂ w temp. 1400°C przez 10h oraz próbki S105TNb2: (c) po 2 etapach syntezy w powietrzu, (d) po redukcji w H ₂ w temp. 1400°C przez 10h	123
Rys.61: Obrazy SEM prezentujące przelom próbki S105TNb2 po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora SE (a i c) oraz detektora BSE (b).	125
Rys.62: Obrazy SEM prezentujące warstwę osadzoną na powierzchni próbki S105TNb2 po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h. Zdjęcia uzyskano za pomocą detektora SE.	125
Rys.63: Widma EDX wnętrza próbki S105TNb2 oraz powstałej na niej warstwy po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h	126
Rys.64: Parametry komórki elementarnej $a=b=c$ [Å] struktury SrTiO ₃ w próbkach o różnej niestechiometrii molowej Sr _x Ti _{0,98} Nb _{0,02} O _{3-δ} po syntezy w powietrzu. Niepewność pomiarowa: $\Delta a = \pm 10^{-4}$ Å. Linia przerywana nie jest dopasowaniem funkcji liniowej do punktów pomiarowych, ale wskazuje kierunek zmian wartości na wykresie	127
Rys.65: Wykres całkowitej przewodności elektrycznej w funkcji odwrotności temperatury dla niestechiometrycznego tytanianu strontu domieszkowanego niobem po redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h. Dla porównania zamieszczono również charakterystykę niedomieszkowanego tytanianu strontu (ST).	128
Rys.66: Obrazy SEM powierzchni anod w postaci tytanianu strontu o różnej niestechiometrii po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h.	130
Rys.67: Widma EDX wnętrza elektrolitu w odległości 10 μm od granicy z anodą S095TNb2 (czarna linia) oraz od granicy z anodą S105TNb2 (szara linia) po redukcji w wodorze w temp.1400°C przez 10h	132
Rys.68: Dyfraktogram rentgenowski kompozytu 70S095TNb2-30YSZ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h	133
Rys.69: Obraz SEM prezentujący powierzchnię próbki objętościowej kompozytu 70S095TNb2-30YSZ po spiekaniu w powietrzu w temp. 1400°C przez 3h i redukcji w wodorze w temp. 1400°C przez 10h. Zdjęcie uzyskano za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE).	134
Rys.70: Obrazy SEM powierzchni anody w postaci kompozytu 70S095TNb2-30YSZ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C przez 10h	135
Rys.71: Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wykresy gęstości mocy ogni w z anodami kompozytowymi o różnej stechiometrii zmierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	135
Rys.72: Wykresy impedancyjne ogni w z anodami kompozytowymi o różnej stechiometrii zmierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	136
Rys.73: Dyfraktogram rentgenowski kompozytu 70STNb2-30YSZ po nasączeniu niklem w 1% wagowym	138
Rys.74: Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wykresy gęstości mocy ogni w z różnymi anodami (w tym 70STNb2-30YSZ nasączona niklem) zmierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	139

Rys.75: Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wykresy gęstości mocy ogniwa z anodą 70STNb2-30YSZ nasączoną różnymi ilościami niklu, zmierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	139
Rys.76: Wykresy impedancyjne ogniw z różnymi anodami (w tym 70STNb2-30YSZ nasączona niklem) zmierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	140
Rys.77: Wykresy Bodego impedancji ogniw z różnymi anodami zmierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	141

Spis tabel

Tab.1: System znakowania defektów punktowych w sieci krystalicznej związków typu M ²⁺ X ²⁻ zgodnie z notacją Krögera-Vinka [72]	35
Tab.2: Energie tworzenia defektów punktowych w sieci SrTiO ₃ : U _v – energia potrzebna do przeniesienia jonu z normalnego położenia w sieci do ∞, U _i – energia potrzebna do przeniesienia jonu z ∞ do pozycji międzywęzłowej (na podstawie [73]).	35
Tab.3: Koncentracje krytyczne dla perkolacji dla wiązań (p _c ^{bond}) i węzłów (p _c ^{site}) w wybranych strukturach (na podstawie [99]). Skróty w tabeli oznaczają: fcc (ang. <i>face centered cubic</i>) – strukturę regularną płasko centrowaną, bcc (ang. <i>body centered cubic</i>) – strukturę regularną wewnątrznie centrowaną, sc (ang. <i>simple cubic</i>) – strukturę regularną prostą, rcp (ang. <i>random closed packed</i>) - strukturę przypadkowo ciasno upakowaną.	55
Tab.4: Parametry komórek elementarnych oraz udział faz w kompozytach 70STNb2-30CeO ₂ po obróbce w różnych atmosferach (utleniającej i redukującej) i w różnych temperaturach.	82
Tab.5: Wartości składowych rezystancji ogniwa paliwowego wyznaczone z wykresów impedancyjnych oraz maksymalne gęstości mocy uzyskane dla ogniw o różnych materiałach anodowych, mierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	112
Tab.6: Notacja wyjściowa, tożsama notacja końcowa oraz wykaz skrótów stosowanych w odniesieniu do wytworzonych niestechiometrycznych próbek Sr(Ti,Nb)O _{3-δ}	123
Tab.7: Parametry komórki elementarnej a=b=c [Å] struktury SrTiO ₃ w próbkach o różnej niestechiometrii molowej w podsieci strontu Sr _x Ti _{1,98} Nb _{0,02} O _{3-δ} wraz ze współczynnikami zgodności dopasowania (ang. <i>goodness of fit</i> , GOF) w metodzie Rietvela.	126
Tab.8: Wartości składowych rezystancji ogniwa paliwowego wyznaczone z wykresów impedancyjnych oraz maksymalne gęstości mocy uzyskane dla ogniw z anodami kompozytowymi o różnej stechiometrii, mierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	137
Tab.9: Wartości składowych rezystancji ogniwa paliwowego wyznaczone z wykresów impedancyjnych oraz maksymalne gęstości mocy uzyskane dla ogniw o różnych materiałach anodowych (w tym 70STNb2-30YSZ nasączonej niklem), mierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H ₂ :3%H ₂ O	140

9. Bibliografia

Bibliografia

- [1] Ch. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 1999
- [2] J.Karczewski, **B.Riegel**, M.Gazda, P.Jasinski, B.Kusz, *Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO₃*, Journal of Electroceramics, 24 (2010) 326-330
- [3] P. Costamagna, P. Costa, V. Antonucci, *Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes*, Electrochimica Acta 43 (1998) 375-394
- [4] S. Sunde, *Monte Carlo Simulations of Polarization Resistance of Composite Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells*, Journal of the Electrochemical Society 143 (1996) 1930-1939
- [5] J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond, E. Siebert, *Theoretical optimisation of a SOFC composite cathode*, Electrochimica Acta 50 (2005) 2037-2046
- [6] L.C.R. Schneider, C.L. Martin, Y. Bultel, L. Dessemond, D. Bouvard, *Percolation effects in functionally graded SOFC electrodes*, Electrochimica Acta 52 (2007) 3190-3198
- [7] S. Sunde, *Calculation of Conductivity and Polarization Resistance of Composite SOFC Electrodes from Random Resistor Networks*, Journal of the Electrochemical Society 142 (1995) L50-L52
- [8] A.S. Martinez, J. Brouwer, *Percolation modeling investigation of TPB formation in a solid oxide fuel cell electrode-electrolyte interface*, Electrochimica Acta 53 (2008) 3597-3609
- [9] K. Sasaki, J.P. Wurth, R. Gschwend, M. Godickemeier, L.J. Gauckler, *Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors - Cathodic polarization and ohmic resistance*, Journal of the Electrochemical Society 143 (1996) 530-543
- [10] F.H. van Heuveln, F.P.F. Vanberkel, I.P.P. Huijsmans, *High Temperature Electrochemical Behavior of Fast Ion and Mixed Conductors*, Proceedings of the 14th Riso International Symposium on Material Science, 1993, p. 53
- [11] M.J.L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, M. Mogensen, *Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition*, Electrochimica Acta 40 (1995) 1971-1981
- [12] M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon, M. Mogensen, *Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes*, Journal of Power Sources 61 (1996) 173-181
- [13] J.R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H.-Y. Chen, J.M. Miller, D.J. Miller, K. Thornton, P.W. Voorhees, S.B. Adler, S.A. Barnett, *Three Dimensional Reconstruction of a Solid Oxide Fuel Cell Anode*, Nature Materials (2006) 541-544
- [14] V. Dusastre, J.A. Kilner, *Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications*, Solid State Ionics 126 (1999) 163-174
- [15] F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stover, *Components manufacturing for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics 152/153 (2002) 373-381
- [16] S.B. Savignat, M. Chiron, C. Barthet, *Tape casting of new electrolyte and anode materials for SOFCs operated at intermediate temperature*, Journal of the European Ceramic Society 27 (2007) 673-678
- [17] C.-J. Li, C.-X. Li, M. Wang, *Effect of Spray Parameters on the Electrical Conductivity of Plasma-Sprayed La_{1-x}Sr_xMnO₃ coating for the cathode of SOFCs*, Surface & Coatings Technology 198 (2005) 278-282
- [18] X. Ge, X. Huang, Y. Zhang, Z. Lu, J. Xu, K. Chen, D. Dong, Z. Liu, J. Miao, W. Su, *Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources 159 (2006) 1048-1050
- [19] R. Zheng, X.M. Zhou, S.R. Wang, T.-L. Wen, C.X. Ding, *A study of Ni + 8YSZ/8YSZ/La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} ITSOFC fabricated by atmospheric plasma spraying*, Journal of Power Sources 140 (2004) 217-225
- [20] V.E.J. van Dielen, J. Schoonman, *Thin film techniques for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics 57 (1991) 141-145
- [21] H.B. Wang, H.Z. Song, C.R. Xia, D.K. Peng, G.Y. Meng, *Aerosol-assisted MOCVD deposition of YDC thin films on (NiO + YDC) substrates*, Materials Research Bulletin 35 (2000) 2363-2370
- [22] G. Meng, H. Song, Q. Dong, D. Peng, *Application of novel aerosol-assisted chemical vapor deposition techniques for SOFC thin films*, Solid State Ionics 175 (2004) 29-34

- [23] A. Boczkowska, J. Kapuściński, K. Pucilowski, S. Wojciechowski, *Kompozyty*, Warszawa 2000
- [24] I. Riess, *Mixed ionic–electronic conductors - material properties and applications*, Solid State Ionics 157 (2003) 1–17
- [25] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, CRC Press, USA 1997
- [26] S.C. Singhal, K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, design and applications*, Elsevier 2003
- [27] J.Larminie, A.Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, Second Edition, Willey 2003
- [28] http://www.doitpoms.ac.uk/tpllib/fuel-cells/figures/fuelcell_types_sml.png (02.10.2012)
- [29] P.Tomczyk, *Podstawy termodynamiczne ogniw paliwowych*, Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych, 2 (2007) 41-48
- [30] A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, J. Vohs, *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*, Nature 3 (2004) 17-27
- [31] S.P.S. Badwal, K. Foger, *Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review*, Ceramics International 22 (1996) 257-265
- [32] Ch. Sun, U. Stimming, *Recent anode advances in solid oxide fuel cells*, J. Power Sources 171 (2007) 247-260
- [33] M.K. Stodolny, B.A. Boukamp, D.H.A. Blank, F.P.F. van Berkel, *Impact of Cr-poisoning on the conductivity of $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$* , Journal of Power Sources 196 (2011) 9290–9298
- [34] W.Z. Zhu, S.C. Deevi, *A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells*, Materials Science and Engineering A362 (2003) 228–239
- [35] S. Tao, J.T.S. Irvine, *Synthesis and characterization of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, a redox-stable, efficient perovskite anode for SOFCs*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) A252-A259
- [36] M. Mogensen, S. Primdahl, M.J. Jørgensen, C. Bagger, *Composite Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Similar Solid State Devices*, Journal of Electroceramics 5 (2000) 141-152
- [37] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications*, J. Power Sources 127 (2004) 273–283
- [38] J. Molenda, K. Świerczek, W. Zając, *Wysokotemperaturowe tlenkowe ogniw paliwowe – nowe kierunki badań*, Przemysł chemiczny 84/11 (2005) 845-852
- [39] P. Jasiński, *Wybrane materiały i przyrządy elektroceramiczne. Metody wytwarzania, właściwości i zastosowania*, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk 2008
- [40] <http://www.bluegen.info/What-is-bluegen/> (01.08.2012)
- [41] J.B. Goodenough, Yun-Hui Huang, *Alternative anode materials for solid oxide fuel cells*, J. Power Sources 173 (2007) 1–10
- [42] 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
- [43] J.W. Fergus, *Oxide anode materials for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics 177 (2006) 1529-1541
- [44] S. Hashimoto, F.W. Poulsen, M. Mogensen, *Conductivity of SrTiO_3 Based Oxides in the Reducing Atmosphere at High Temperature*, J. Alloys Compd. 439 (2007) 232–236
- [45] S.P. Jiang, S.H. Chan, *A review of anode materials development in solid oxide fuel cells*, Journal of Materials Science 29 (2004) 4405-4439
- [46] M.M. Gonzalez Cuenca, *Novel anode materials for Solid Oxide Fuel Cells*, Twente University Press 2002, rozprawa doktorska
- [47] X. Sun, S. Wang, Z. Wang, X. Ye, T. Wen, F. Huang, *Anode performance of LST-xCeO_2 for solid oxide fuel cells*, J. Power Sources 183 (2008) 114-117
- [48] Y.M. Park, J.H. Kim, H. Kim, *High-Performance composite cathodes for solid oxide fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 9169–9179
- [49] J. Chen, F. Liang, L. Liu, S. Jiang, B. Chi, J. Pu, J. Li, *Nano-structured $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3 + \text{YSZ}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources 183 (2008) 586–589

- [50] E. Jud, Z. Zhang, W. Sigle, L.J. Gauckler, *Microstructure of cobalt oxide doped sintered ceria solid solutions*, Journal of Electroceramics, 16 (2006) 191–197
- [51] O. Yamamoto, *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*, Electrochimica Acta 45 (2000) 2423 – 2435
- [52] Y. Shiratori, F. Tietz, H.P. Buchkremer, D. Stöver, *YSZ-MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components*, Solid State Ionics 164 (2003) 27-33
- [53] T. Kenjo, M. Nishiya, *LaMnO₃ air cathodes containing ZrO₂ electrolyte for high temperature Solid Oxide Fuel Cell*, Solid State Ionics 57 (1992) 295-302
- [54] N.T. Hart, N.P. Brandon, M.J. Day, N. Lapena-Rey, *Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources 106 (2002) 42-50
- [55] D. Chen, W. Bi, W. Kong, Z. Lin, *Combined micro-scale and macro-scale modeling of the composite electrode of a solid oxide fuel cell*, Journal of Power Sources 195 (2010) 6598–6610
- [56] H. Kurokawa, L. Yang, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco, *Y-doped SrTiO₃ based sulfur tolerant anode for Solid Oxide Fuel Cells*, J. Power Sources 164 (2007) 510-518
- [57] J. Karczewski, **B. Riegel**, S. Molin, A. Winiarski, M. Gazda, P. Jasinski, L. Murawski, B. Kusz, *Electrical properties of Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.92}Nb_{0.08}O₃ after reduction in different reducing conditions*, J. Alloys Compd., 473 (2009) 496–499
- [58] X. Huang, H. Zhao, W. Shen, W. Qiu, W. Wu, *Effect of fabrication parameters on the electrical conductivity of Y_xSr_{1-x}TiO₃ for anode materials*, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 2609–2613
- [59] S. Hashimoto, L. Kindermann, P.H. Larsen, F.W. Poulsen, M. Mogensen, *Conductivity and expansion at high temperature in Sr_{0.7}La_{0.3}TiO_{3-δ} prepared under reducing atmosphere*, Journal of Electroceramics 16 (2006) 103-107
- [60] P. Blennow, A. Hagen, K.K. Hansen, L.R. Wallenberg, M. Mogensen, *Defect and electrical transport properties of Nb-doped SrTiO₃*, Solid State Ionics 179 (2008) 2047-205
- [61] P. Blennow, K.K. Hansen, L.R. Wallenberg, M. Mogensen, *Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped SrTiO₃*, Solid State Ionics 180 (2009) 63-70
- [62] F. Horikiri, N. Iizawa, L.Q. Han, *Defect equilibrium and electron transport in the bulk of single crystal SrTi_{1-x}Nb_xO₃ (x = 0.01, 0.001, 0.0002)*, Solid State Ionics 179 (2008) 2335-2344
- [63] K. Ahn, S. Jung, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *A support layer for solid oxide fuel cells*, Ceramics International 33 (2007) 1065-1070
- [64] H. He, Y. Huang, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Characterization of YSZ-YST composites for SOFC anodes*, Solid State Ionics 175 (2004) 171-176
- [65] M.D. Gross, K.M. Carver, M.A. Deighan, A. Schenkel, B.M. Smith, A.Z. Yee, *Redox stability of SrNb_xTi_{1-x}O₃-YSZ for use in SOFC anodes*, Journal of The Electrochemical Society 156 (4) B540-B545 (2009)
- [66] Q. Ma, F. Tietz, D. Sebold, D. Stöver, *Y-substituted SrTiO₃-YSZ composites as anode materials for solid oxide fuel cells: Interaction between SYT and YSZ*, Journal of Power Sources 195 (2010) 1920–1925
- [67] Q. Fu, F. Tietz, D. Sebold, S. Tao, J.T.S. Irvine, *An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources 171 (2007) 663–669
- [68] X. Sun, S. Wang, Z. Wang, J. Qian, T. Wen, F. Huang, *Evaluation of Sr_{0.88}Y_{0.08}TiO₃-CeO₂ as composite anode for solid oxide fuel cells running on CH₄ fuel*, J. Power Sources 187 (2009) 85-89
- [69] S. Koutcheiko, Y. Yoo, A. Petric, I. Davidson, *Effect of ceria on properties of yttrium-doped strontium titanate ceramics*, Ceramics International 32 (2006) 67-72
- [70] G. Kim, M.D. Gross, W. Wang, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *SOFC anodes based on LST-YSZ composites and on Y_{0.04}Ce_{0.48}ZrM_{0.48}O₂*, Journal of The Electrochemical Society, 155 (4) B360-B366 (2008)
- [71] R.D. Shannon, *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751-767
- [72] S. Mrowec, *Teoria dyfuzji w stanie stałym*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1989
- [73] J. Crawford, P. Jacobs, *Point Defect Energies for Strontium Titanate: A Pair-Potentials Study*, J. Solid State Chem. 144 (1999) 423-429

- [74] R.Moos, K.H.Härdtl, *Defect chemistry of donor-doped and undoped strontium titanate ceramics between 1000 °C and 1400 °C*, J. Am. Ceram. Soc., 80 [10] 2549-62 (1997)
- [75] P. Blennow, *Strontium titanate-based anodes for Solid Oxide Fuel Cells*, Lund University 2007, rozprawa doktorska
- [76] S.J.P. Longworth, K.M. Knowles, R.E. Dunin-Borkowski, *The measurement and interpretation of electrostatic potential profiles across grain boundaries in strontium titanate*, Journal of Physics: Conference Series 26 (2006) 235-238
- [77] T.Kolodiazhnyi, A.Petric, *The Applicability of Sr-deficient n-type SrTiO₃ for SOFC Anodes*, J.Electroceramics 15 (2005) 5-11
- [78] <http://www.crystec.de/daten/srtio3.pdf> (02.11.2012)
- [79] D.J. Cumming, V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, A.V. Kovalevsky, J.A. Kilner, *Electrical Properties and Dimensional Stability of Ce-Doped SrTiO_{3-δ} for Solid Oxide Fuel Cell Applications*, J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 2993–3000
- [80] F.Horikiri, L.Han, N.Iizawa, K.Sato, K.Yashiro, T.Kawada, J.Mizusaki, *Electrical properties of Nb-doped SrTiO₃ ceramics with excess TiO₂ for SOFC anodes and interconnects*, J. Electrochem. Soc., 155 (1) B16-B20 (2008)
- [81] J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto, T. Hashimoto, *Oxygen nonstoichiometry and defect equilibrium in the perovskite-type oxides La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ}*, Solid State Ionics 129 (2000) 163-177
- [82] M.Bäurer, H.Kungl, M.J.Hoffmann, *Influence of Sr/Ti stoichiometry on the densification behavior of strontium titanate*, J. Am. Ceram. Soc. 92 [3] 601–606 (2009)
- [83] 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
- [84] F.Gao, H.Zhao, X.Li, Y.Cheng, X.Zhou, F.Cui, *Preparation and electrical properties of yttrium-doped strontium titanate with B-site deficiency*, J. Power Sources 185 (2008) 26-31
- [85] Q.Ma, F.Tietz, D.Stöver, *Nonstoichiometric Y-substituted SrTiO₃ materials as anodes for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics 192 (2011) 535-539
- [86] M.Djermouni, A.Zaoui, S.Kacimi, B.Bouhafs, *Vacancy defects in strontium titanate: Ab initio calculation*, Comput. Mat. Sci. 49 (2010) 904–909
- [87] B.R.Kalkhoran, *Microstructural Studies on the Reoxidation Behavior of Nb-doped SrTiO₃ Ceramics*, Stuttgart, 2004, rozprawa doktorska
- [88] http://www.msm.cam.ac.uk/doitpoms/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php (25.10.2012)
- [89] J.-H. Park, R.N. Blumenthal, *Electronic transport in 8 mole percent Y₂O-ZrO₂*, Journal of Electrochemical Society 136 (1989) 2867-2876
- [90] J.W.Fergus, *Electrolytes for solid oxide fuel cells*, J. Power Sources 162 (2006) 30–40
- [91] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, *Materials and technologies for SOFC-components*, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 1805-1811
- [92] I. Kosacki, C. Rouleau, P. Becher, J. Bentley, D. Lowndes, *Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films*, Solid State Ionics 176 (2005) 1319 –1326
- [93] M.Mogensen, N.M.Sammes, G.A.Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*, Solid State Ionics 129 (2000) 63–94
- [94] H. L. Tuller, A. S. Nowick, *Small polaron electron transport in reduced CeO₂ single crystals*, J. Phys. Chem. Solids, 38 (1977) 859-867
- [95] M. Panhans, R. Blumenthal, *A thermodynamic and electrical conductivity study of nonstoichiometric cerium dioxide*, Solid State Ionics 60 (1993) 279-298
- [96] H. Inaba, H. Tagawa, *Ceria based solid electrolytes*, Solid State Ionics 83 (1996) 1-16
- [97] G. Kim, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Enhanced reducibility of ceria-YSZ composites in solid oxide electrodes*, J. Mater. Chem. 18 (2008) 2386
- [98] J. Molenda, *Wysokotemperaturowe ogniw paliwowe SOFC*, Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych 2 (2007) 49-58

- [99] **B. Bochentyn**, *Teoria perkolacji i jej zastosowania w problematyce elektrod dla tlenkowych ogniw paliwowych*, „Nowe trendy w naukach inżynierskich 2. Creative Science – Monografia 2012”, Tom 1, ISBN 978-83-63058-16-6, Wyd. Creativetime, Kraków 2012 – monografia
- [100] R.Zallen, *Fizyka ciał amorficznych*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1994
- [101] D.Stauffer, *Minireview: New results for old percolation*, Physica A 242 (1997) 1-7
- [102] Q.Xue, *A percolation model of metal–insulator composites*, Physica B 325 (2003) 195–198
- [103] G.R.Ruschau, R.E.Newnham, *Critical Volume Fractions in Conductive Composites*, J. Compos. Mater. 26 (1992) 2731
- [104] D.Chen, Z.Lin, H.Zhu, R.J.Kee, *Percolation theory to predict effective properties of solid oxide fuel-cell composite electrodes*, J. Power Sources 191 (2009) 240–252
- [105] P.Costamagna, M.Panizza, G.Cerisola, A.Barbucci, *Effect of composition on the performance of cermet electrodes. Experimental and theoretical approach*, Electrochim. Acta 47 (2002) 1079–1089
- [106] S.T.Aruna, M.Muthuraman, K.C.Patil, *Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cell*, Solid State Ionics 111 (1998) 45–51
- [107] D.A.G. Bruggeman, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen*, Annl. Phys. 24 (1935) 636-39
- [108] R. Landauer, *The electrical resistance of binary metallic mixtures*, J. Appl. Phys. 23 (1952) 779
- [109] S. Kirkpatrick, *Classical transport in disordered media: scaling and effective-medium theories*, Phys. Rev. Lett. 27 (1971) 1722-1725
- [110] E.J. Garboczi, M.F. Thorpe, M.S. deVries, A.R. Day, *Universal conductivity curve for a plane containing random holes*, Phys. Rev. A 43 (12) (1991) 6473-6482
- [111] D.G. Ast, *Evidence for percolation-controlled conductivity in amorphous As_xTe_{1-x} films*, Phys. Rev. Lett. 33 (17) (1997) 1042-1045
- [112] Z. Wu, M. Liu, *Modelling of ambipolar transport properties of composite mixed ionic-electronic conductors*, Solid State Ionics 93 (1997) 65-84
- [113] Y. Nishida, S. Itoh, *A modeling study of porous composite microstructures for solid oxide fuel cell anodes*, Electrochimica Acta 56 (2011) 2792–2800
- [114] A.S. Martinez, J. Brouwer, *Modeling and comparison to literature data of composite solid oxide fuel cell electrode–electrolyte interface conductivity*, Journal of Power Sources 195 (2010) 7268–7277
- [115] S.H. Chan, X.J. Chen, K.A. Khor, *Cathode Micro-Model for Solid Oxide Fuel Cell*, Journal of Electrochemical Society 151 (2004) A164-A172
- [116] H. Zhu, R.J. Kee, *Modeling Distributed Charge-Transfer Processes in SOFC Membrane Electrode Assemblies*, Journal of Electrochemical Society 155 (7) (2008) B715-B729
- [117] J.H. Yu, G.W. Park, S. Lee, S.K. Woo, *Microstructural effects on the electrical and mechanical properties of Ni–YSZ cermet for SOFC anode*, J. Power Sources 163 (2007) 926–932
- [118] H. Shintani, S. Sato, Y. Saito, *Electron-density distribution in rutile crystals*, Acta Crystallogr. B 31 (1975) 1981–1982
- [119] J. Hutton, R.J. Nelmes, *High-resolution studies of cubic perovskites by elastic neutron diffraction. II. $SrTiO_3$, $KMnF_3$, $RbCaF_3$ and $CsPbCl_3$* , J. Phys. C 14 (1981) 1713–1736
- [120] M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, *Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO_2 - $YO_{1.5}$ solid solutions*, Acta Cryst.B 50 (1994) 663-672
- [121] W. Ruedorff, G. Valet, *Ueber das Ceruranbla und Mischkristalle im System CeO_2 - O_2 - U_3O_8* , Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie, 271 (1953) 257-272
- [122] H. Baernighausen, G. Schiller, *The crystal structure of $A-Ce_2O_3$* , Journal of the Less-Common Metals 110 (1985) 385-390
- [123] J.Nowacki, *Spiekane metale i kompozyty z osnową metaliczną*, WNT, Warszawa 2005

- [124] **B.Bochentyn**, J.Karczewski, S.Molin, T.Klimczuk, M.Gazda, P.Jasinski, D. J. Safarik, B.Kusz, *The comparison of SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3-δ}-CeO₂ and SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3-δ}-YSZ composites for use in SOFC anodes*, Journal of Electroceramics, 28 (2012) 132–138
- [125] **B.Bochentyn**, J.Karczewski, M.Gazda, P.Jasinski, B.Kusz, *Interactions between components of SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3-δ}-YSZ and SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3-δ}-CeO₂ composites*, Physica Status Solidi A, doi: 10.1002/pssa.201228380 (2012)
- [126] J.Karczewski, **B.Bochentyn**, S.Molin, M.Gazda, P.Jasinski, B.Kusz, *Solid Oxide Fuel Cells with Ni infiltrated perovskite anode*, Solid State Ionics, 221 (2012) 11–14
- [127] <http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/> (stan z dnia 15.09.2012 r.)
- [128] B.R. Sudireddy, P. Blennow, K.A. Nielsen, *Microstructural and electrical characterization of Nb-doped SrTiO₃-YSZ composites for solid oxide cell electrodes*, Solid State Ionics 216 (2012) 44–49
- [129] M. Mori, Y. Hiei, H. Itoh, G.A. Tompsett, N.M. Sammes, *Evaluation of Ni and Ti-doped Y₂O₃ stabilized ZrO₂ cermet as an anode in high-temperature solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics 160 (2003) 1 – 14
- [130] Ch. Nivot, C. Legros, B. Lesage, M. Kilo, Ch. Argirusis, *Oxygen Difusion in SrZrO₃*, Solid State Ionics 180 (2009) 1040-1044
- [131] P. Jasinski, S. Molin, M. Gazda, V. Petrovsky, H.U. Anderson, *Applications of spin coating of polymer precursor and slurry suspensions for Solid Oxide Fuel Cell fabrication*, J. Power Sources 194 (2009) 10-15
- [132] J.-J. Choi, S.-H. Oh, H.-S. Noh, H.-R. Kim, J.-W. Son, D.-S. Park, J.-H. Choi, J. Ryu, B.-D. Hahn, W.-H. Yoon, H.-W. Lee, *Low temperature fabrication of nano-structured porous LSM-YSZ composite cathode film by aerosol deposition*, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 2627-2630
- [133] R. Nédélec, S. Uhlenbruck, D. Sebold, V.A.C. Haanappel, H.-P. Buchkremer, D. Stöver, *Dense yttria-stabilised zirconia electrolyte layers for SOFC by reactive magnetron sputtering*, Journal of Power Sources 205 (2012) 157-163
- [134] M.V.F. Schlupp, M. Prestat, J. Martynczuk, J.L.M. Rupp, A. Bieberle-Hütter, L.J. Gauckler, *Thin film growth of yttria stabilized zirconia by aerosol assisted chemical vapor deposition*, Journal of Power Sources 202 (2012) 47-55
- [135] T. Kim, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Thermodynamic Investigation of the Redox Properties of Ceria-Zirconia Solid Solution*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 5561-5565
- [136] P. R. Shah, T. Kim, G. Zhou, P. Fornasiero, R. J. Gorte, *Evidence for entropy effects in the reduction of ceria-zirconia solutions*, Chem. Mater. 18 (2006) 5363-5369
- [137] X. Li, H. Zhao, W. Shen, F. Gao, X. Huang, Y. Li, Z. Zhu, *Synthesis and properties of Y-doped SrTiO₃ as an anode material for SOFCs*, J. Power Sources 166 (2007) 47–52
- [138] J. Karczewski, *Badanie modyfikowanych struktur SrTiO₃ pod względem możliwości wykorzystania jako anody w tlenkowych ogniwach paliwowych*, Gdańsk 2011, rozprawa doktorska
- [139] J. Laurencin, G. Delette, O. Sicardy, S. Rosini, F. Lefebvre-Joud, *Impact of 'redox' cycles on performances of solid oxide fuel cells: Case of the electrolyte supported cells*, J. Power Sources 195 (2010) 2747–2753
- [140] T. Miruszewski, *Wpływ niestechiometrii w związkach perowskitowych na składową jonową przewodnictwa elektrycznego*, praca magisterska, Gdańsk 2012
- [141] T. Miruszewski, **B. Bochentyn**, J. Karczewski, M. Gazda, B. Kusz, *Microstructural and electrical properties of Y_{0.07}Sr_{0.93-x}TiO_{3-δ} perovskite ceramics*, Cent. Eur. J. Phys. 10(5) (2012) 1202-1209
- [142] **B.Bochentyn**, J.Karczewski, T.Miruszewski, A.Krupa, M.Gazda, P.Jasinski, B.Kusz, *Donor-substituted SrTi_{1+x}O_{3-δ} anodes for SOFC*, Solid State Ionics, 225 (2012) 118-123
- [143] J.T.S. Irvine, P.R. Slater, P.A. Wright, *Synthesis and Characterisation of the Perovskite Niobate-Titanates, Sr_{1-x/2}Ti_{1-x/2}Nb_xO_{3-δ}*, Ionics 2 (1996) 213–216
- [144] N.F. Mott, *Metal-Insulator Transition*, Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 677-683
- [145] P. Blennow, K.K. Hansen, L.R. Wallenberg, M. Mogensen, *Effects of Sr/Ti-ratio in SrTiO₃-based SOFC anodes investigated by the use of cone-shaped electrodes*, Electrochim. Acta 52 (2006) 1651-1661

- [146] R.E. Williford, L.A. Chick, G.D. Maupin, S.P. Simner, J.W. Stevenson, *Diffusion limitations in the porous anodes of SOFCs*, Journal of Electrochem. Soc., 150 (2003) A1067-A1072
- [147] S. Primdahl, *Nickel/Yttria-stabilised Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells*, Risø National Laboratory, 1999
- [148] M.A. Hussain, J.V.T. Høgh, T. Jacobsen, N. Bonanos, *Nickel-ceria infiltrated Nb-doped SrTiO₃ for low temperature SOFC anodes and analysis on gas diffusion impedance*, International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 4309–4318