

Kompozyty 9: 2 (2009) 101-106



Magdalena Dudek1*, Alicja Rapacz-Kmita²

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

² Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

* Corresponding author. E-mail: potoczek@uci.agh.edu.pl

Otrzymano (Received) 18.02.2009

KOMPOZYTOWE PRZEWODNIKI JONOWE LUB JONOWO-ELEKTRONOWE ZAWIERAJĄCE CeO₂ LUB ZrO₂ DLA ENERGETYKI WODOROWEJ

Dokonano analizy właściwości elektrycznych, elektrochemicznych i mechanicznych kompozytowych elektrolitów tlenkowych, a także membran o mieszanym (jonowo-elektronowym) przewodnictwie elektrycznym pod kątem poprawy parametrów pracy stałotlenkowych ogniw paliwowych (SOFC) czy reaktorów do wytwarzania gazu syntezowego w porównaniu do tworzyw jednofazowych. Dodatek wtrąceń Al₂O₃ do osnowy przewodnika jonowego 8% mol Y₂O₃ w ZrO₂ (8YSZ) powoduje niewielki wzrost przewodnictwa jonowego tego materiału w temperaturach 500+800°C, a także prowadzi do polepszenia właściwości mechanicznych. Znaczny wzrost odporności na kruche pękanie zanotowano dla kompozytowych spieków 8YSZ zawierających wtrącenia Nd2Ti2O7. Poprawa właściwości mechanicznych elektrolitu 8YSZ jest cechą korzystną w aspekcie zastosowania go jako elementu konstrukcyjnego do budowy większości urządzeń elektrochemicznych. Wzrost składowej przewodnictwa elektronowego w elektrolitach cerowych przy niskich prężnościach tlenu prowadzi do spadku efektywności pracy ogniw SOFC. Projektowanie gradientowych elektrolitów tlenkowych Ce0,8Sm0,2O2-Bi0,8Eb0,2O2 lub hybrydowych zbudowanych z przewodnika protonowego BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ i przewodnika jonów tlenu, np. Ce_{0.8}M_{0.2}O₂, M = Sm, Gd, powoduje poprawę stabilności tych materiałów w redukujących atmosferach gazowych. Stałotlenkowe ogniwa paliwowe (SOFC) z tymi elektrolitami posiadają znacznie lepsze parametry pracy niż te same ogniwa, lecz zawierające tylko elektrolit cerowy. Kompozytowe ceramiczne membrany o jonowo-elektronowym przewodnictwie w układzie Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ czy Ce0.8Sm0.2O2-CoFe2O4 wydają się być perspektywicznymi tworzywami do konstrukcji reaktorów chemicznych przeznaczonych do wytwarzania gazu syntezowego. Podstawowymi zaletami tych kompozytów oprócz zdolności do transportu strumienia tlenu są także stabilność chemiczna i termiczna podczas długotrwalej pracy w warunkach znacznego gradientu ciśnień tlenu.

Słowa kluczowe: energetyka wodorowa, elektrolity tlenkowe, przewodniki protonowe, stałotlenkowe ogniwa paliwowe, gaz syntezowy

COMPOSITE IONIC OR IONIC-ELECTRONIC CONDUCTORS INVOLVING CeO₂ OR ZrO₂ FOR HYDROGEN ENERGY

This work is focused on the comparative analysis of electrical, electrochemical and mechanical properties of composite ceramic oxide electrolytes or composite mixed (ionic-electronic) oxide membranes providing a brief overview of the materials having better performance than monophase ones in solid oxide fuel cells or electrochemical reactors for syngas production. Introduction of Al₂O₃ inclusions into 8% mol Y₂O₃ in ZrO₂ (8YSZ) matrix, caused small improvement of ionic conductivity in the temperature range 500+800°C and also lead to improvement of mechanical properties compared to pure 8YSZ. The Nd₂Ti₂O₇ secondary phase was also able to coexist with 8YSZ matrix and the fracture toughness K_{Ic} of 8YSZ ceramics was also significantly improved by Nd₂Ti₂O₇ addition. The improvement of mechanical properties of 8YSZ electrolyte is a important feature for application of this material in electrochemical devices. The increase of electronic conductivity in ceria-based electrolytes in low oxygen partial pressure caused the decrease of solid oxide fuel cell performance.

On the other hand composite layered ceramics involving $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2/Bi_{0.8}Eb_{0.2}O_2$ or $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2/BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3/Ce_{0.9}$ -Gd_{0.1}O_{1.95} system exhibited better electrolytic stability in gas atmospheres with low oxygen partial pressure at the temperatures 600+800°C. These materials are successfully tested as electrolytes in solid oxide fuel cells. The gradient ceramic oxide electrolytes seems to overcome the limitation of applying them as solid electrolytes in solid oxide fuel cells for long time performance. The design of gradient solid oxide electrolytes in the $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ -Bi_{0.8}Eb_{0.2}O₂ system or hybrid composite electrolytes involving BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₃ as a proton ionic conductor and Ce_{0.8}M_{0.2}O₂, M = Sm, Gd as a oxygen ionic conductor caused the improvement of chemical stability of this material in reducing gas atmospheres. The solid oxide fuel cells involving such composite electrolytes have a much better parameters of performance than the same solid oxide fuel cell involving only ceriabased electrolytes.

The dense composite ceramic membrane made of mixed oxygen ion and electron conducting oxides Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂--La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ or Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-CoFe₂O₄ seem to be perspective materials for electrochemical reactors for partial methane oxidation (POM). The main advantages of such composites are only considerable amounts of oxygen permeation flux but also chemical and thermal stability in long-term performance in reactor conditions.

Keywords: hydrogen energy, solid oxide electrolytes, protonic conductors, solid oxide fuel cells, syngas

WPROWADZENIE

Nieustanny wzrost zapotrzebowania na energię związany z rozwojem gospodarki, uprzemysłowieniem krajów rozwijających się i wzrostem liczby ludności zagraża wyeksploatowaniu złóż paliw kopalnych, a także zaburza równowagę środowiska naturalnego wskutek emisji zanieczyszczeń. Wyczerpywanie się światowych zasobów gazu ziemnego i ropy naftowej szacownych na około 65 i 45 lat oraz także obserwowany w związku z tym gwałtowny wzrost ich cen prowadzą do poszukiwania nowych paliw alternatywnych. Z kolei globalne zmiany klimatyczne związane ze stosowaniem paliw kopalnych stanowią jeden z najważniejszych międzynarodowych problemów ekologicznych [1, 2].

Jednym z paliw stanowiących alternatywę dla paliw kopalnych jest wodór, który w reakcji z tlenem uwalnia energię, przy czym jedynym ubocznym produktem spalania jest woda. Rozwój gospodarki wodorowej (*hydrogen economy*) obejmuje swym zakresem trzy główne obszary: wytwarzanie paliwa wodorowego, jego magazynowanie i transport oraz wykorzystanie wodoru do produkcji energii [3].

Podstawowymi generatorami energii w systemie gospodarki wodorowej są ogniwa paliwowe. Ogniwo paliwowe jest urzadzeniem elektrochemicznym przekształcającym bezpośrednio energię chemiczną w energię elektryczną i ciepło. Elementarne ogniwo paliwowe zbudowane jest z dwóch porowatych elektrod wykonanych z metali lub przewodników jonowo-elektronowych oraz elektrolitu będącego przewodnikiem jonowym. Anoda zasilana jest w sposób ciągły (wodorem lub innym paliwem wodoronośnym), natomiast do katody dopływa utleniacz (powietrze lub tlen). Sprawność wytwarzania energii elektrycznej w tych urządzeniach wynosi teoretycznie od 0,73 do 0,83 i znacznie przewyższa sprawność silników cieplnych w szczególności w zakresie małych i średnich mocy. W praktyce dla testowanych już stacjonarnych generatorów prądu wynosi ona od 0,35 do 0,48, zaś sprawność w kogeneracji elektryczna i cieplna sięga ok. 95% [4, 5].

Celem tej pracy jest na podstawie danych literaturowych i prac własnych przedstawienie możliwości zastosowania kompozytowych przewodników jonowych lub jonowo-elektronowych w stałotlenkowych ogniwach paliwowych lub reaktorach chemicznych, mających na celu poprawę funkcjonowania tych urządzeń.

KOMPOZYTOWE ELEKTROLITY TLENKOWE ZAWIERAJĄCE ZrO2 DLA STAŁOTLENKOWYCH OGNIW PALIWOWYCH

Spośród pięciu typów ogniw paliwowych na szczególne zainteresowanie zasługują ogniwa paliwowe typu SOFC (z ang. *solid oxide fuel cell*). Ich komercyjne zastosowania można wiązać głównie z konstrukcją scentralizowanych generatorów o mocach w zakresie 1 kW \div \div 1 MW, chociaż pojawiają się prace nad mikroogniwami paliwowymi (µ-SOFC) dla przenośnej elektroniki [6, 7].

Obecnie najczęściej stosowanym elektrolitem tlenkowym w SOFC jest roztwór stały tlenku cyrkonu(IV) z 8% mol Y₂O₃ (8YSZ). Podstawowymi zaletami, decydującymi o komercyjnym stosowaniu tego tworzywa, sa: stabilność chemiczna i termiczna w temperaturach nawet powyżej 1000°C, szeroki zakres ciśnień parcjalnych tlenu (od ok. 10⁻²² do 1 atm w temp. 1000°C), w których materiał ten jest przewodnikiem jonów tlenu, dobre właściwości mechaniczne (twardość, odporność na kruche pękanie), a także stosunkowo niskie koszty wytwarzania gazoszczelnych elementów w postaci warstw, folii czy kształtek ceramicznych. Jednak materiał ten dopiero w temperaturach ok. 900÷1000°C osiąga wartości przewodności jonowej σ rzędu 10⁻²÷10⁻¹ S/cm [8, 9]. Ceramiczne ogniwa paliwowe typu SOFC (zarówno rurowe, jaki planarne), w których jako elektrolit stosuje się 8YSZ, pracują w temperaturach 900÷1000°C. Specyficzne warunki pracy i eksploatacji wymagają od materiałów elektrodowych, interkonektorów długotrwałej stabilności chemicznej, a także odporności na korozję wysokotemperaturową w środowiskach utleniających i redukcyjnych, co ze względu na ceny komponentów podnosi koszt ich produkcji, skraca czas funkcjonowania urządzenia. Kolejny problem pracy ogniw SOFC w temp. ok. 1000°C to możliwość zachodzenia reakcji chemicznych pomiędzy poszczególnymi komponentami ogniwa, a powstałe produkty tych reakcji powodują pogorszenie właściwości elektrochemicznych katody, elektrolitu czy anody, a co za tym idzie - obniżenie sprawności ogniwa paliwowego [10, 11].

Obniżenie temperatury pracy tlenkowych ogniw paliwowych do temp. ok. 600÷800°C jest podstawowym celem komercjalizacji technologii ogniw paliwowych w świecie. Jednym z możliwych przedsięwzięć może być zastąpienie elektrolitu 8YSZ innym przewodnikiem tlenkowym bądź protonowym o wyższych wartościach przewodności jonowej niż 8YSZ. Pomimo że elektrolity tlenkowe zawierające CeO₂, Bi₂O₃ czy LaGaO₃ posiadają wyższą przewodność jonową niż 8YSZ, to jednak pozostałe ich właściwości, takie jak: stabilność chemiczna w atmosferach redukujących, znaczący udział przewodnictwa elektronowego w elektrolicie w warunkach pracy SOFC czy umiarkowane właściwości mechaniczne, nadal ograniczają możliwość ich aplikacji [12-14].

Kolejną możliwością obniżenia temperatury pracy SOFC może być podwyższenie wartości przewodnictwa jonowego 8YSZ w temp. 600÷800°C w wyniku opracowania kompozytowego elektrolitu dyspersyjnego. Wprowadzenie do osnowy przewodnika jonowego wtrąceń obcej substancji, będącej izolatorem elektrycznym lub innym przewodnikiem jonowym, może prowadzić do podwyższenia wartości przewodnictwa elektrycznego materiału kompozytowego, a także do poprawy właściwości mechanicznych tworzywa kompozytowego w stosunku do jednofazowego materiału [15, 16].

W literaturze przedmiotu można spotkać wiele modeli teoretycznych, próbujących wyjaśnić przyczyny wzrostu przewodnictwa jonowego kompozytowego elektrolitu dyspersyjnego w porównaniu do jednofazowego materiału. Wzrost wartości przewodnictwa jonowego materiału kompozytowego (σ_k) w stosunku do przewodnictwa osnowy (σ_0) tłumaczy się zazwyczaj zjawiskami występującymi w pobliżu granicy faz osnowa-wtrącenie [17, 18].

W większości przypadków kompozytowe elektrolity dyspersyjne, zawierające od 7 do 9% wagowych Al₂O₃, charakteryzują się ok. 6÷13 razy wyższymi wartościami przewodności jonowej σ w temperaturach ok. 500÷600°C niż osnowa 8YSZ. Zjawisko wzrostu przewodności jonowej σ materiału kompozytowego (8YSZ-Al₂O₃) - w porównaniu do osnowy 8YSZ - przypisywane jest zazwyczaj "oczyszczaniu" granic międzyziarnowych z cienkiej warstwy amorficznej krzemionki [19, 20]. Inną przyczyną wzrostu przewodności elektrycznej tworzyw w układzie ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ może być modyfikacja składu granic międzyziarnowych osnowy 8YSZ w wyniku częściowego rozpuszczania wtrąceń Al₂O₃ [21]. Nieznaczny efekt podwyższenia wartości współczynnika intensywności naprężeń $K_{\rm Ic}$ tworzyw kompozytowych w układzie 8YSZ-Al₂O₃ i zazwyczaj towarzyszący temu wzrost wytrzymałości mechanicznej kompozytów przypisuje się dwom kategoriom zjawisk. Pierwsza to wymieniona już poprzednio modyfikacja granic międzyziarnowych i międzyfazowych wskutek oczyszczania ich z fazy szklistej, bogatej w krzemionkę, w wyniku reakcji z Al₂O₃. Druga kategoria zjawisk dotyczy dodatkowych mechanizmów absorbujących energię odkształceń sprężystych, wywołanych pojawieniem się cząstek tlenku glinu. Wśród mechanizmów powodujących tego typu skutki wymieniane są: odchylanie biegu pęknięcia i mostkowanie pęknięć [22, 23].

Ostatnio autorzy pracy [24] zastosowali folię ceramiczna, wykonana z kompozytowego materiału 8YSZ zawierającego 20% wag. Al₂O₃, jako elektrolit tlenkowy w ogniwie paliwowym SOFC, w którym anodę stanowił cermet Cu-CeO₂, zaś katodę La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃. Badane stałotlenkowe ogniwo paliwowe zasilano wodorem w temperaturach od 650 do 800°C. Na rysunku 1 przedstawiono zmiany przewodności objętości ziaren (σ_b) osnowy 8YSZ oraz kompozytu 20% wag. Al₂O₃-8YSZ w temperaturach pracy ogniwa, tj. ok. 650 do 800°C. Na podstawie rysunku 1 można stwierdzić, że wprowadzenie większych ilości Al₂O₃ do osnowy 8YSZ prowadzi również do poprawy przewodności jonowej tego elektrolitu. Z kolei rysunek 2 prezentuje typowe zmiany napięcia oraz mocy tego ogniwa w funkcji gęstości prądu, zarejestrowane w temperaturach od 650 do 800°C.



Rys. 1. Zależność Arrheniusa (log $\sigma_b = f(1000/T)$ dla objętości ziaren 8YSZ oraz kompozytu (8YSZ+20% Al₂O₃ [24], za zgodą Elsevier

Fig. 1. Arrhenius plot of bulk conductivities shown as (log σ_b vs.1000/T for YSZ and YSZ +20% Al₂O₃ composite with Elsevier permission [24]



Rys. 2. Napięcie i gęstość mocy ogniwa Cu/CeO₂/YSZ+Al₂O₃/LSM zasilanego wodorem w temperaturach 700÷800°C [24]

Fig. 2. Cell potential and power densities for Cu/CeO₂/YSZ+Al₂O₃/ LSM cell operated with H₂ fuel at 700÷800°C [24], with Elsevier permission

Na podstawie tych zależności można stwierdzić, że otrzymane napięcie 1,03 V w temp. 800°C ogniwa nieobciążonego jest bliskie wartości teoretycznej. Ponadto dla ogniwa SOFC z elektrolitem kompozytowym uzyskano w badanym zakresie temperatur wyższe wartości mocy w porównaniu do tego samego ogniwa, lecz zawierającego tylko 8YSZ [24].

Ze względu na to, która część przegrody stałotlenkowego ogniwa paliwowego przenosi obciążenia mechaniczne (naprężenia montażowe, cieplne itp.), możemy wyróżnić: ogniwa paliwowe na nośniku elektrolitowym (z ang. *electrolyte - supported cell, ESC*), ogniwa paliwowe z warstwą nośną anodową (z ang. *anode - supported cell, ASC*) czy przegrody z warstwą nośną metalową (z ang. *metal-supported cell, MSC*) [25]. W przypadku konstrukcji płytki ogniwa SOFC na nośniku elektrolitowym obciążenia mechaniczne przenosi wytrzymały mechanicznie gazoszczelny elektrolit, który jest znacznie grubszy w stosunku do warstw wykonanych z materiałów elektrodowych (katody i anody). Taka konstrukcja ogniwa charakteryzuje się mniejszym prawdopodobieństwem awarii na skutek niepożądanych procesów zachodzących na anodzie czy katodzie ogniwa. Wadą tej konstrukcji może być znaczny opór wewnętrzny ogniwa, spowodowany, zwiększoną grubością elektrolitu. Ogniwa paliwowe na nośniku anodowym są obecnie najczęściej testowaną konstrukcją SOFC. W tym przypadku grubsza warstwa wykonana jest z materiału anodowego, zaś zastosowanie elektrolitu o znikomej grubości na podłożu anodowym pozwala na obniżenie temperatury pracy ogniwa SOFC. Przedstawione powyżej konstrukcje ogniw wskazują, że kolejną istotną cechą stosowanych przewodników jonowych (jako elektrolit tlenkowy czy komponent materiału anodowego) są ich właściwości mechaniczne.

W zakresie projektowania kompozytowych elektrolitów dyspersyjnych na osnowie 8YSZ dla SOFC o podwyższonej odporności na kruche pękanie $K_{\rm Ic}$ interesujące rozwiązanie przedstawili Yang i Cheng [26]. Zauważyli oni, że wprowadzenie do osnowy 8YSZ wtrąceń Nd2Ti2O7 substancji będącej piezoelektrykiem prowadzi do znacznego wzrostu odporności na kruche pękanie K_{Ic} spieków tlenku cyrkonu(IV) stabilizowanego 8% mol Y2O3 (8YSZ). W pracy tej wykazano, że w serii badanych materiałów kompozytowych x Nd₂Ti₂O₇- (1-x) 8YSZ, gdzie x wynosi od 0 do 0,25% mol, najwyższą odpornością na kruche pekanie charakteryzuje się spiek zawierający 0,15% mol Nd₂Ti₂O₇. Wyznaczona wartość współczynnika intensywności naprężeń K_{Ic} dla tego tworzywa wynosi ok. 8,0 MPa w porównaniu do ok. 3 MPa otrzymanego dla osnowy 8YSZ [26].

TLENKOWE ELEKTROLITY NA BAZIE CeO₂ DLA IT-SOFC

Pośród szerokiej gamy badanych przewodników jonowych jonów tlenu, roztwory stałe tlenku ceru(IV) z tlenkami ziem rzadkich M_2O_3 (gdzie M = Gd, Sm) o wzorze $Ce_{1-x}M_xO_2$, gdzie M = Gd, Sm, a x wynosi od 0,1 do 0,2 ze względu na wysokie wartości przewodnictwa jonowego σ ok. 10^{-1} S/cm w temperaturze 800°C sa najczęściej wskazywaną alternatywą dla zastąpienia 8YSZ w urządzeniach elektrochemicznych. Jednak główna wadą tych elektrolitów jest zbyt wąski zakres ciśnień parcjalnych tlenu, w których materiał ten jest przewodnikiem jonów tlenu (tj. od 1 do 10^{-12} atm) w temp. 800°C, podczas gdy elektrolit powinien charakteryzować się praktycznie czystym przewodnictwem jonów tlenu w zakresie ciśnień parcjalnych wynoszących od ok. 1 do ok. 10⁻²⁰ atm. Przy ciśnieniach parcjalnych tlenu poniżej 10⁻¹² atm w temp. 800°C następuje redukcja jonów Ce⁴⁺ do Ce³⁺ i towarzyszący jej wzrost przewodnictwa elektronowego. Wzrost składowej przewodnictwa elektronowego w elektrolicie prowadzi do spadku efektywności pracy SOFC [27, 28]. Tak więc zniwelowanie składowej przewodnictwa elektronowego w elektrolicie cerowym jest kluczowym zadaniem dla komercjalizacji SOFC.

R. Chockalingam i inni [29] zaproponowali rozwiązanie polegające na wytworzeniu w warunkach *in-situ* w osnowie elektrolitu $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_2$ (20GDC) wtrąceń (Al₂O₃ modyfikowanego ok. 0,68% wag. Co i ok. 0,68% wag. Mn (*Coated B*) oraz ok. 0,34% wag. Co i ok. 0,34% wag. Mn (*Coated C*) mających na celu "spułapkowanie" elektronów powstających w trakcie redukcji Ce⁴⁺ do Ce³⁺ w elektrolicie. Na rysunku 3 przedstawiono przykładowe zmiany przewodnictwa elektrycznego elektrolitów kompozytowych (oznaczonych jako *Coat B* lub *Coat C*) oraz osnowy GDC dla temperatury 800°C.



Rys. 3. Zależność przewodnictwa elektrycznego od ciśnienia parcjalnego tlenu w 800°C [29]

Fig. 3. Electrical conductivity as function of oxygen partial pressure at 800°C [29] with Elsevier permission

Na podstawie rysunku 3 można stwierdzić, że pojawienie się wtrąceń Al₂O₃ domieszkowanego Co oraz Mn w osnowie 20GDC powoduje nieznaczny spadek przewodności elektrycznej w porównaniu do osnowy GDC. Jednak zmiany przewodności elektrycznej tworzyw Al₂O₃/20GDC w funkcji ciśnienia parcjalnego tlenu są bardzo niewielkie w przeciwieństwie do 20GDC. Fakt ten wskazuje na dominujące przewodnictwo jonowe w materiałach kompozytowych.

Zarówno otrzymane wartości przewodności elektrycznej nanokompozytów Al₂O₃/20GDC, jak i zakres ciśnień parcjalnych tlenu, w którym otrzymane tworzywa są przewodnikami jonowym, są w pełni wystarczające na przetestowanie tego elektrolitu w klasycznej konstrukcji SOFC.

GRADIENTOWE PRZEWODNIKI JONOWE ZAWIERAJĄCE CeO₂

Gradientowe elektrolity ceramiczne to kolejny możliwy sposób poprawy funkcjonowania urządzeń elektrochemicznych [30]. Materiał kompozytowy (20EBC--20SDC), zbudowany z dwóch przewodników jonów tlenu Bi_{0,8}Eb_{0,2}O₂ (20EBC) oraz Ce_{0,8}Sm_{0,2}O₂ (20SDC), jest przewodnikiem jonowym w szerszym zakresie ciśnień parcjalnych tlenu niż tylko 20SDC. Kolejną zaletą tak zaprojektowanego elektrolitu 20EBC-20SDC są także wyższe wartości przewodnictwa jonowego od roztworu stałego (20SDC) [31, 32]. Ideę projektowania kompozytowego przewodnika jonowego z gradientem ciśnienia parcjalnego tlenu pokazano na rysunku 4.



- Rys. 4. Koncepcja elektrolitu gradientowego tlenku bizmutu stabilizowanego tlenkiem erbu/tlenku ceru(IV) dodawanego tlenkiem samaru(III) (ESB/SDC) ilustrująca wpływ grubości elektrolitu na zmiany pO₂
- Fig. 4. Conceptual representation of an erbia-stabilized bismuth oxide/ samaria-doped ceria (ESB/SDC) bilayer electrolyte showing the effect of relative thickness on interfacial pO₂. Reproduced from [31] with permission ASC



- Rys. 5. Porównanie pracy ogniwa z elektrolitami SDC oraz SDC/EESB w 800°C. Ogniwa o grubości ok. 0,8 mm. Anoda Pt-H₂/H₂O, Katoda Au-O₂
- Fig. 5. Comparison of cell performance of SDC and SDC/ESB electrolytes at 800°C. Cells are 0.8 mm thick with Pt-H₂/H₂Oanode and Au-O₂ cathode. Reproduced from [32] with permission ECS

Opisany powyżej elektrolit warstwowy złożony jest z dwóch przewodników jonowych o wysokich wartościach przewodności jonowej, gdzie 20 ESB umieszczony jest od strony wyższego ciśnienia parcjalnego tlenu, a 20SDC przy niskim ciśnieniu parcjalnym tlenu wydaje się być obiecującym rozwiązaniem dla IT-SOFC. Powyższe stwierdzenie potwierdza rysunek 5, przedstawiający zależności napięcia (V) lub mocy od gęstości prądu. Jak wynika z prezentowanego wykresu, zastosowanie elektrolitu kompozytowego 20SDC-20EBC w ogniwie SOFC pozwala na otrzymanie znacznie wyższych wartości mocy niż dla ogniwa tylko z elektrolitem SDC [32].

KOMPOZYTOWE PRZEWODNIKI W UKŁADZIE PRZEWODNIK JONÓW TLENU -- PRZEWODNIK PROTONOWY

Ceramiczne przewodniki protonowe $SrCe_{1-x}M_xO_2$ lub BaCe_{1-x}M_xO₂, gdzie M = Y, Sm, Gd, a x wynosi od 0,1 do 0,2, wydają się być obiecującymi materiałami do konstrukcji elektrochemicznych pomp do separacji wodoru czy sensorów do detekcji gazów paliwowych, ogniw paliwowych SOFC czy elektrolizerów wysokotemperaturowych [33-35]. Jednak podstawowym mankamentem elektrolitów protonowych jest ograniczona stabilność chemiczna i mechaniczna w atmosferach gazowych zawierających CO₂ [36].

Interesującym rozwiązaniem dla ogniw paliwowych typu IT-SOFC, pracujących w temperaturach ok. 600÷ ÷800°C, może być również opracowanie kompozytowego elektrolitu zbudowanego z warstw tlenkowego i protonowego przewodnika jonowego, tj. Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}/ /BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-a}/Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95} (GDC/BCY/GDC). Elektrolit ten też z powodzeniem zastosowano zarówno w klasycznym, jak i jednokomorowym ceramicznym ogniwie paliwowym w temperaturach od 500 do 700°C. Zastosowanie elektrolitu laminatowego GDC/BCY/GDC w klasycznym ogniwie paliwowym w tych temperaturach pozwoliło również na uzyskanie wyższych wartości napięcia OCV, wynoszących od 846 do 1024 mV, w porównaniu do wartości OCV dla elektrolitu GDC, które wynoszą od 753 do 933 mV w temp. 800°C [37, 38].

Kolejnym ważnym obszarem zastosowań membran ceramicznych zawierających przewodniki jonów tlenu lub protonowe są separatory gazowe do oczyszczania gazów zawierających tlen lub wodór. Ceramiczne membrany jonowo-elektronowe na osnowie Ce_{0,8}Sm_{0,2}O₂, zawierające wtrącenia La_{0,8}Sr_{0,2}CrO₃ [39] czy CoFe₂O₄ [40], są perspektywicznymi tworzywami do konstrukcji reaktorów chemicznych przeznaczonych do wytwarzania gazu syntezowego. Podstawowymi zaletami tych kompozytowych membran oprócz niewątpliwie transportu tlenu są stabilność chemiczna i termiczna podczas długotrwałej pracy w warunkach znacznego gradientu ciśnień tlenu.

Podziękowania

Praca została wykonana w ramach funduszy przeznaczonych na działalność statutową Wydziału Energetyki i Paliw Akademii Górniczo-Hutniczej 11.11.210.118.

LITERATURA

 Nowe kierunki wytwarzania i wykorzystania energii - Zrównoważony rozwój energetyczny, pod redakcją W. Wójcika, Lubelskie Towarzystwo Naukowe, Lublin 2005.

- [2] Raźniak A., Dudek M., Wykorzystanie paliw kopalnych i źródeł odnawialnych do zasilania ogniw paliwowych, Gospodarka Surowcami Mineralnymi 2008, 24, 285-294.
- [3] Marban G., Valdes-Solis T., Towards the hydrogen economy, International Journal of Hydrogen Energy 2007, 32, 1625-37.
- [4] Czerwiński A., Akmulatory, baterie, ogniwa, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszwa 2005.
- [5] Tomczyk P., Energetyka wodorowa, [w:] Odnawialne źródła energii, red. M. Gałuszka, J. Paruch, Tarnobrzeg 2008.
- [6] Minh N.Q., Ceramic fuel cell, Journal of the American Ceramic Society 1993, 73, 563-588.
- [7] Molenda J., Świerczek K., Zając W., Wysokotemperaturowe tlenkowe ogniwa paliwowe - nowe kierunki badań, Przemysł Chemiczny 2005, 84, 11, 845-852.
- [8] Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia, tom 1-5, 1982-1993.
- [9] Knauth P., Tuller H., Solid State Ionics: Roots, Status and Future Prospects, Journal of the American Ceramic Society 2002, 85, 1654-80.
- [10] Badwal S., Stability of solid oxide fuel cell components, Solid State Ionics 2001, 143, 39-46.
- [11] Kim J., Sprenkle V.L., Canfield N.L., Meinhardt K.D., Chick L.A., Effects of chrome contaminations on the performance of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ cathode used in solid oxide fuel cells, Journal of the Electrochemical Society 2006, 153, 5, 880-886.
- [12] Inaba H., Tagawa H., Ceria based solid electrolytes, Solid State Ionics 1996, 83, 1-16.
- [13] Enoki M., Yan J., Matsumoto H., Ishihara T., High oxide ion conductivity in Fe and Mg doped LaGaO₃ as the electrolyte of solid oxide fuel cell, Solid State Ionics 2006, 177, 2053--2057.
- [14] Krok F., Abrahams I., Wróbel W., Kozanecka-Szmigiel A., Dygas J., Oxide-ion conductors for fuel cell, Materials Science -Poland 2006, 24, 13-22.
- [15] Agrawal R.C., Gupta R.K., Superionic solids: composite electrolyte phase, Journal of Materials Science 1999, 34, 1131-62.
- [16] Nan C., Smith D., A.c properties of composite solid electrolytes, Materials Science and Engineering 1991, B10, 99-106.
- [17] Shai K., Wagner J., Enhanced ionic conduction in dispersed solid electrolyte systems (DSES) and/or multiphase systems: AgI-Al₂O₃, AgI-SiO₂, AgI-Fly ash, and AgI-AgBr, Journal of Solid State Chemistry 1982, 42, 107-119.
- [18] Knauth P., Debierre J., Albient G., Electrical conductivity of model composites of an ionic conductor (CuBr) and an insulator (TiO₂, Al₂O₃): experiments and percolation-type model, Solid State Ionics 1999, 121, 101-106.
- [19] Butler E., Drennan J., Microstructural analysis of sintered high-conductivity zirconia with Al₂O₃ additions, Journal of the American Ceramic Society 1982, 65, 474-480.
- [20] Guo X., Yuan R., Roles of alumina in zirconia-based solid electrolyte, Journal of Materials Science 1995, 30, 923-331.
- [21] Bućko M.M., Ionic conductivity of alumina zirconia composites, Polish Ceramic Bulletin 2000, 61, 95-102.
- [22] Oe K., Kikkawa K., Kishimoto A., Nakamura Y., Yanagida H., Toughening of ionic conductive zirconia ceramics utilizing a nonlinear effect, Solid State Ionics 1996, 91,131-136.
- [23] Buéko M.M., Pyda W., Effect on inclusion size on mechanical properties of alumina toughened cubic zirconia, Journal of Materials Science 2005, 40, 5191-5198.

- [24] Thockhom J.S., Xiao H., Rottmayer M., Reitz R.T., Kumar B., Heterogonous electrolyte (YSZ-Al₂O₃) based direct oxidation solid oxide fuel cell, Journal of Power Sources 2008, 178, 26-33.
- [25] Minh N.Q., Solid oxide fuel cell technology-features and applications, Solid State Ionics 2004, 174, 271-277.
- [26] Liu X., Chen X., Toughening of 8Y-FSZ ceramics by neodymium titanate secondary phase, Journal of the American Ceramic Society 2005, 88, 456-558.
- [27] Inaba H., Tagawa H., Ceria-based solid electrolytes, Solid State Ionics 1996, 83, 1-16.
- [28] Dudek M., Ceramic oxide electrolytes based on CeO₂ preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices Journal of the European Ceramic Society 2008, 5, 961-971.
- [29] Chockalingam R., Amarakoon V., Giesche H., Alumina/ /cerium oxide nano-composite electrolyte for solid oxide fuel cells applications, Journal of the European Ceramic Society 2008, 28, 959-963.
- [30] Wachsman E., Functionally gradient bilayer oxide membranes and electrolytes, Solid State Ionics 2002, 152-153, 657--662.
- [31] Park Y., Yoon H., Wachsman E., Fabrication and characterization of high-conductivity bilayer electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, Journal of the American Ceramic Society 2005, 88, 2402-2408.
- [32] Wachsman E., Jayaweera P., Jiang P., Lowe N., Pound D., Stable High Conductivity Ceria/Bismuth Bilayer Electrolytes, Journal of the Electrochemical Society 1997, 144, 233-236.
- [33] Iwahara H., Uchida U., Ogaki K., Nagato H., Nernstian hydrogen sensor using BaCeO₃-based proton conducting ceramics operative at 200-900°C, Journal of the Electrochemical Society 1991, 138, 295-299.
- [34] Szlęk M., Dudek M., Przybylski K., Otrzymywanie i właściwości fizykochemiczne przewodzących elektrolitów protonowych do zastosowania w ceramicznych ogniwach paliwowych, Polski Biuletyn Ceramiczny 2008, 103, 195-202.
- [35] Staurt P., Unno T., Kilner J., Skinner S., Solid oxide proton conducting steam electrolysers, Solid State Ionics 2008, 179, 1120-1124.
- [36] Hyun K., Haile S., Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions, Solid State Ionics 1999, 125, 355-367.
- [37] Tomita S., Teranishi S., Nagato M., Hibinio T., Sano M., Comparative performance of anode - supported SOFCs using a thin Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} electrolyte with an incorporated BaCe_{0.8}Y_{0.2}O₂ layer in hydrogen and methane, Journal of the Electrochemical Society 2006, 153, 6, 956-960.
- [38] Hirabayashi T., Tomita D., Teranishi Y., Hibinio T., Sano M., Solid State Ionics 2005, 176, 881-887.
- [39] Wang B., Yi J., Winnubst L., Chen Ch., Stability and oxygen - permeation behaviour of Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂-La_{0.8}Sr_{0.2}CrO₃ composite membrane under large oxygen partial pressure gradients, Journal of Membrane Science 2006, 286, 22-25.
- [40] Kagomiya I., Iijima T., Takamura H., Oxygens permeability of nanocrystalline Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}-CoFe₂O₄ mixed conductive films, Journal of Membrane Science 2006, 286, 180-184.