

MARCIN OSUCHOWSKI*
IRENA WITOSŁAWSKA**

Zastosowanie TiO_2 jako materiału na elektrody do wysokotemperaturowych ogniw paliwowych

Celem niniejszej pracy była synteza ceramicznych związków tlenkowych na bazie TiO_2 do zastosowania w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych. Jest to kontynuacja badań dotyczących elektrolitu stałego, obejmuje analizy elektrod ogniwa paliwowego.

Zakres wykonanych prac zawierał: zbadanie składu fazowego tlenku tytanu, zbadanie rozkładu wielkości cząstek tlenku tytanu oraz pomiar rozkładu cząstek dodatków modyfikujących, takich jak: tlenek wanadu, tlenek wolframu oraz tlenek manganu, ustalenie czasu rozdrabniania tlenku tytanu oraz wymienionych dodatków modyfikujących, zbadanie wybranych właściwości fizycznych, takich jak: gęstość pozorna, porowatość otwarta, skurczliwość otrzymanego tworzywa tytanowego z dodatkami oraz zbadanie właściwości elektrycznych tworzywa tytanowego wypalonego z różnymi dodatkami modyfikującymi.

Wyniki przeprowadzonych prac jednoznacznie wykazały, że związki, takie jak: V_2O_5 , WO_3 oraz MnO_2 generują nośniki ładunku elektrycznego w tlenku tytanu. Najwyższe wartości przewodności elektrycznej uzyskano dla 10% stężenia dodatków modyfikujących. Substancją, która wywoływała najwyższy wzrost przewodności elektrycznej w próbce jest V_2O_5 .

1. Wprowadzenie

Ogniwa paliwowe jako urządzenia elektrochemiczne zbudowane są z anody oraz katody, rozdzielonych materiałem przewodzącym jony zwanym elektrolitem.

Istnieje kilka kryteriów podziału ogniw paliwowych, m.in. ze względu na rodzaj używanego elektrolitu, temperaturę pracy czy stopień wykorzystania paliwa [1–2, 9]. Innym kryterium podziału jest ich zastosowanie, np. transportowe, przenośne czy stacjonarne [3]. W przeciwieństwie do tradycyjnych metod gene-

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

** Mgr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

racji elektryczności, wytwarzają elektryczność bez spalania paliwa. Pozwala to na uniknięcie emisji szkodliwych związków chemicznych, m.in. tlenków azotu, węglowodorów oraz tlenków węgla.

Największy potencjał zastosowań ogniwi paliwowych w przemyśle energetycznym tkwi w tlenkowych ogniwach paliwowych ze względu na możliwość łączenia pojedynczych ogniwi w zestawy i nadawania im różnorodnych kształtów (rurowe, monolityczne), co daje największą spośród innych ogniwi możliwą do uzyskania moc. Poza tym wysoka temperatura gazów resztkowych pozwala na wykorzystanie ich w turbinie gazowej sprzężonej z elektrogeneratorem, co zapewnia całkowitą sprawność układu nawet do 80%. Ponadto, tlenkowe ogniwa paliwowe są łatwe w budowie, tanie w eksploatacji i odporne na zniszczenia podczas pracy.

Elektrolitem w stałotlenkowych ogniwach paliwowych (SOFC) jest zestalony, nieporowaty tlenek metalu, zazwyczaj ZrO_2 stabilizowany do 10% mas. dodatkiem Y_2O_3 . Przewodnictwo jonowe w elektrolicie zapewnione jest dzięki jego budowie krystalograficznej, umożliwiającej przepływ tylko jonów tlenu (O^{2-}). Elektrody w ogniwach są zazwyczaj zbudowane z materiałów ceramicznych niklowo-cyrkonowych lub kobaltowo-cyrkonowych ($Ni-ZrO_2$ lub $Co-ZrO_2$) [4].

Ceramiczne ogniwa paliwowe, w których jako elektrolit stały stosuje się roztwór stały tlenku cyrkonu (IV) z tlenkiem itru ($ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$), pracują w temperaturze $1000^\circ C$. Jednak wysoka temperatura pracy ogranicza ich funkcjonowanie, podnosi koszty wytwarzania, a także ogranicza miniaturyzację. Obniżenie temperatury pracy tych urządzeń do $600-750^\circ C$ jest celem strategicznym tej technologii w świecie. Możliwe jest zastosowanie TiO_2 jako składnika bazowego.

Różnorodne dodatki zastosowane do TiO_2 mogą zmieniać w szerokim zakresie przewodnictwo elektryczne tego związku, a co najważniejsze mogą wpływać na zależność temperaturową tego półprzewodnika. Możliwość kontroli nad przebiegiem krzywej przewodnościowo-temperaturowej może być kluczem do obniżenia temperatur pracy stałotlenkowych ogniwi paliwowych. Jako dodatki zwiększające przewodność elektryczną TiO_2 polecane są następujące związki: Al_2O_3 , ZnO , MgO , CaO [5–7]. Stężenie tych dodatków w osnowie tytanowej nie powinno przekraczać 10% mas., ponieważ dodatek ten ma za zadanie zaktywować TiO_2 pod względem elektrycznym, czyli spowodować jedynie reakcję wymiany jonowej pomiędzy nim a tlenkiem tytanu. Zbyt wysokie stężenie dodatków aktywujących, takich jak: Al_2O_3 , ZnO , MgO , CaO mogłoby spowodować reakcję w fazie stałej i powstanie takich faz, jak $MgTiO_3$, $CaTiO_3$, $ZnTiO_3$ lub $Al_2(TiO_3)_3$. Obniżenie temperatury pracy ceramicznych ogniwi paliwowych spowoduje zwiększenie ich sprawności przetwarzania energii chemicznej przemiany wodoru i tlenu w wodę na energię elektryczną. Niższa temperatura pracy ogniwa

zmniejszy emisję tlenków azotu, które powstają w wysokiej temperaturze ceramicznego ogniwa paliwowego [6–7]. Generalnie dla wszystkich ogniw paliwowych można wymienić wiele pozytywnych aspektów ich stosowania w różnych gałęziach przemysłu. Są to:

- **wysoka jakość dostarczanej energii** – energia dostarczana przez ogniwa paliwowe jest bardzo odporna na zakłócenia. Ogniwa paliwowe są idealnym źródłem zasilania dla urządzeń medycznych, aparatury pomiarowej, komputerów, itp.;
- **wysoka sprawność** – ogniwa paliwowe charakteryzują się wysoką gęstością energetyczną. Ogniwo paliwowe jest zawsze mniejsze i lżejsze od innych źródeł energii o porównywalnej mocy. Ponadto, ogniwa paliwowe generują energię bezpośrednio z reakcji chemicznej, nie zachodzi więc proces spalania paliwa. W zastosowaniach mobilnych ogniwa paliwowe wytwarzają energię służącą bezpośrednio do napędu, w przeciwieństwie do silników spalinowych, gdzie wytwarzana energia mechaniczna przekształcana jest przez przekładnię do energii napędowej. Sprawność ogniw paliwowych w generowaniu energii elektrycznej osiąga nawet 50%. W procesie kogeneracji, produkcji energii elektrycznej i ciepła ogniwa paliwowe osiągają nawet sprawność 85% [3];
- **ochrona środowiska** – zanieczyszczenia wynikające z produkcji energii konwencjonalnymi metodami są powodem degradacji środowiska naturalnego i pojawiania się nowych chorób cywilizacyjnych. Ogniwo paliwowe produkuje 25 razy mniej zanieczyszczeń w porównaniu z generatorami spalinowymi. W przypadku zasilania ogniwa paliwowego wodorem, ilość produkowanych zanieczyszczeń jest śladowa.

2. Cel pracy

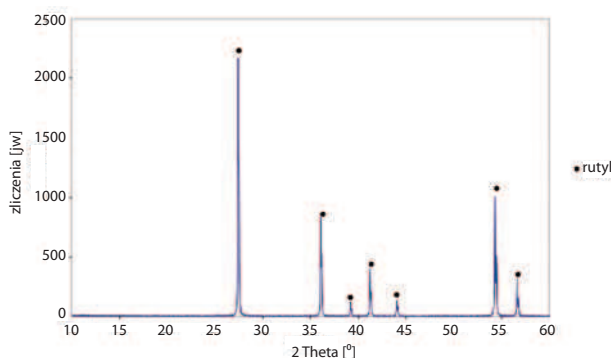
Celem niniejszej pracy była synteza ceramicznych związków tlenkowych na bazie TiO_2 do zastosowania w ogniwach paliwowych jako elektrodach. Otrzymany materiał elektrodowy powinien charakteryzować się wysokim przewodnictwem elektrycznym (elektronowym lub dziurowym). Dodatek do tlenku tytanu tlenków, w których główny metal może istnieć na wielu stopniach utlenienia powinno skutkować elektronowym, dziurowym lub mieszanym (dziurowym i elektronowym) charakterem przewodnictwa elektrycznego.

Prezentowana praca badawcza obejmuje wybrane grupy materiałów opartych na związkach tytanu. W artykule pt. *Otrzymywanie ceramicznych elektrolitów stałych do ogniw paliwowych* [8] opisano elektrolit o przewodności jonowej rzędu 10^{-3} S/cm. Pożądane jest jednak otrzymanie materiału elektrod o przewodności elektronowej lub dziurowej rzędu 10^{-2} S/cm.

3. Eksperyment

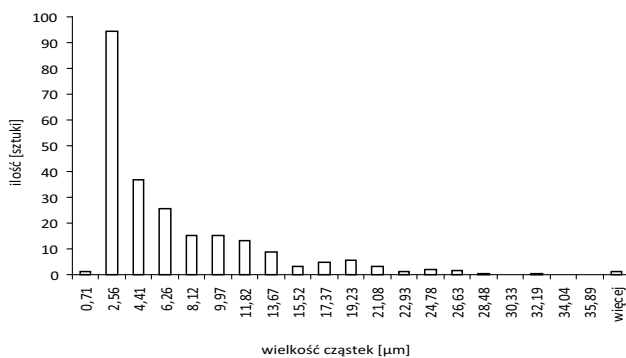
3.1. Charakterystyka materiału osnowy

Jako materiał do prac badawczych wykorzystano tlenek tytanu o odmianie polimorficznej rutylu, będący termodynamicznie najtrwalszą odmianą tego związku. Czystość tlenku tytanu, a także jego odmiana polimorficzna została potwierdzona przez rentgenowską analizę fazową (ryc. 1). Na podstawie analizy rentgenowskiej tlenku tytanu nie stwierdzono w jego składzie żadnych innych faz krystalicznych. Do badań wykorzystano komercyjny tlenek tytanu oznaczony R-001. Związek ten stanowił substancję bazową we wszystkich eksperymentach opisanych w niniejszej pracy. Według specyfikacji handlowych rozkład wielkości cząstek tlenku tytanu waha się w przedziale 0,5–8,0 μm . Wykonano analizę rozkładu wielkości cząstek rutylu metodą analizy zdjęć proszku przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Wyniki przedstawiono w postaci histogramu na rycinie 2. Średnia wielkość cząstek wynosiła 3,3 μm .



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Dyfraktogram rentgenowski próbki TiO_2



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 2. Rozkład wielkości cząstek TiO_2

3.2. Stosowane dodatki do tlenku tytanu

Jako dodatki podwyższające przewodnictwo elektryczne (elektronowe lub dziurowe) w materiale osnowy (w tym przypadku TiO₂) wybrano następujące związki: tlenek manganu MnO₂, tlenek wanadu V₂O₅, oraz tlenek wolframu WO₃. Wybrane dodatki były stosowane w stężeniach: 5, 10 i 15% mas.

Dodatek powyżej 15% mas. wymienionych związków do tlenku tytanu powoduje zaburzenie jego struktury krystalograficznej i tworzenie nowych faz. Dodatki te mogą współistnieć ze sobą na kilku stopniach utlenienia. Domieszkowanie materiału osnowy takimi tlenkami skutkuje punktowymi zaburzeniami jego struktury krystalograficznej, a zatem atomy, albo raczej jony substancji modyfikującej mogą wywołać efekt niedoboru lub nadmiaru elektronów. Oczywiście wywołany efekt nadmiaru lub niedoboru elektronów będzie lokalizowany w skali punktowej o rozmiarze pojedynczego atomu. Ładunek jonu dodatniego w tlenku tytanu wynosi 4+, więc dodatki o wyższym i niższym stopniu utlenienia powinny wywołać efekt wzrostu przewodnictwa elektrycznego. Wszystkie uprzednio wymienione dodatki spełniają ten warunek oprócz tlenku manganu. Stopień utlenienia w związku jest istotny, ale niekluczowy. Kluczową kwestią jest możliwość występowania na różnych stopniach utlenienia, a mangan może istnieć na takich stopniach utlenienia, jak +7, +4, +3. Po wymianie jonowej lub rozpuszczeniu substancji modyfikującej, jej stopień utlenienia zmieni się lub część atomów ulegnie reakcji red-ox, co będzie miało skutek w rodzaju generowanych ładunków punktowych dodatnich lub ujemnych. Dodatki zwiększające lub wywołujące ładunki w materiale ceramicznym dodawano jako związki o czystości odczynnikowej, czyli zawierające powyżej 99,5% substancji właściwej.

3.3. Mielenie składników

Na podstawie doniesień literaturowych i doświadczeń własnych przyjęto, że optymalne uziarnienie materiału do wykonywania badań powinno być poniżej 2 μm.

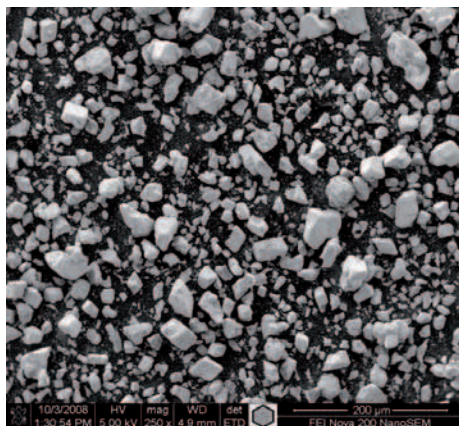
W celu rozdrobnienia poszczególnych surowców mielono je w młynku wibracyjnym. Mielenie to odbywało się przy następującym załadunku:

- 18 kg cylpeps,
- 2 kg surowca,
- 1,5 dm³ wody.

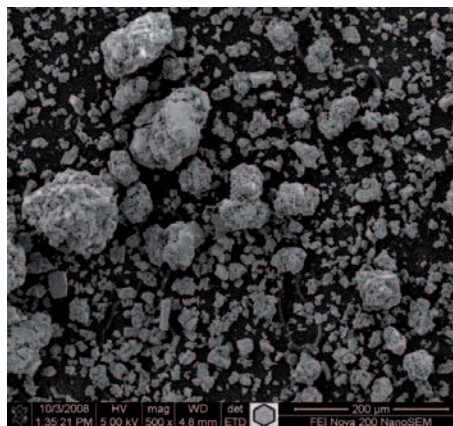
Mielenie prowadzono aż do momentu uzyskania właściwej wielkości cząstek (> 2 μm).

Analiza rozkładu wielkości cząstek poszczególnych surowców była wykonywana po operacji mielenia. Wykonywano ją przy użyciu programu komputerowego

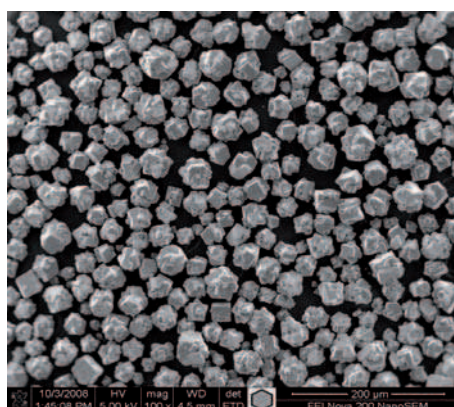
do analizy zdjęć mikroskopowych. Zdjęcia poszczególnych proszków wykonano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (ryc. 3 a, 3 b, 3 c, 3 d).



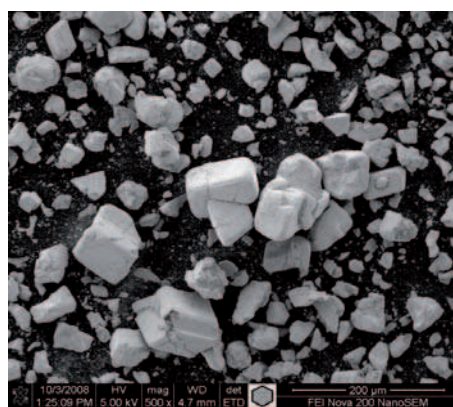
Ryc. 3 a. Morfologia proszku TiO_2



Ryc. 3 b. Morfologia proszku V_2O_5



Ryc. 3 c. Morfologia proszku WO_3



Ryc. 3 d. Morfologia proszku MnO_2

Źródło: Jak w ryc. 1.

3.4. Przygotowanie mas tytanowych do formowania

W celu uzyskania określonych właściwości reologicznych i poślizgowych masy do jej formowania dodawano plastyfikatory w postaci:

- wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego (PVA) o stężeniu 10% mas.,
- wodnego roztworu polikolu (POL) o stężeniu 70% mas.

Po operacji mieszania do zestawu dodawano plastyfikatory według receptury zamieszczonej w tabeli 1. Następnie masę homogenizowano ręcznie, suszono

i granulowano przy użyciu sita 1 mm. Zgranulowany materiał sezonowano przez 24 godziny. Badaniom poddano 3 rodzaje mas tytanowych: manganową, wana-dową i wolframową.

T a b e l a 1

Zestawy surowcowe mas tytanowych wagowo i w procentach

Nazwa próbki	Składnik główny masy	Dodatek do masy			Roztwór plastyfikatora	
		TiO ₂ [g]	V ₂ O ₅ [g]	WO ₃ [g]	MnO ₂ [g]	PVA [g]
TiO ₂ + 5% V ₂ O ₅	95	5	–	–	10,0	1,5
TiO ₂ + 10% V ₂ O ₅	90	10	–	–	10,0	1,5
TiO ₂ + 15% V ₂ O ₅	85	15	–	–	10,0	1,5
TiO ₂ + 5% WO ₃	95	–	5	–	10,0	1,5
TiO ₂ + 10% WO ₃	90	–	10	–	10,0	1,5
TiO ₂ + 15% WO ₃	85	–	15	–	10,0	1,5
TiO ₂ + 5% MnO ₂	95	–	–	5	10,0	1,5
TiO ₂ + 10% MnO ₂	90	–	–	10	10,0	1,5
TiO ₂ + 15% MnO ₂	85	–	–	15	10,0	1,5

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

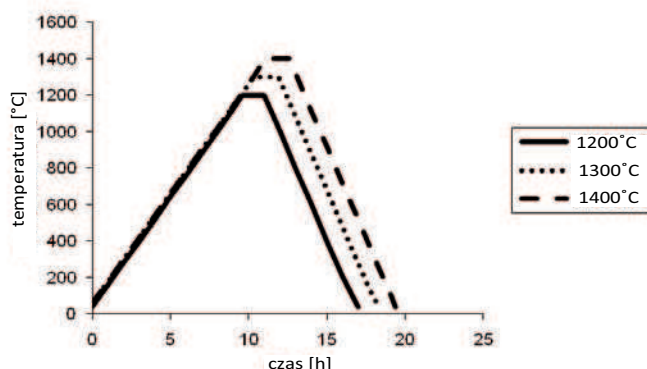
3.5. Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań wykonano przez prasowanie jednoosiowe pastylek o wymiarach ϕ 14,8 x 5 mm, przy użyciu prasy hydraulicznej model PYTE 3,15, z maksymalną siłą nacisku stempla 20 kN (116 MPa). Do dalszych badań wyprasowano po 15 pastylek każdego zestawu.

Po formowaniu próbki suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $105 \pm 5^\circ\text{C}$ w ciągu 12 godzin do wilgotności poniżej 1%. Następnie próbki poddawano wypalaniu wstępnemu w temperaturze 1050°C w celu usunięcia substancji organicznych przed przystąpieniem do właściwego spiekania w wysokotemperaturowym piecu.

Właściwe wypalanie przeprowadzono w piecu laboratoryjnym firmy Nabertherm w temperaturach: 1200, 1300 oraz 1400°C według krzywej wypalania przedstawionej na rycinie. 4.

Szybkość wzrostu temperatury wynosiła $120^\circ/\text{h}$, przetrzymanie izotermiczne – 1,5 h. Studzenie do temperatury 40°C przeprowadzone było z szybkością $200^\circ/\text{h}$.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 4. Krzywe temperaturowe wypalania pastylek tytanowych

4. Właściwości fizyczne wypalonych tworzyw tytanowych

4.1. Skurczliwość całkowita

W celu wyznaczenia skurczliwości S_w masy tytanowej zmierzono średnice otrzymanych pastylek przed i po wypaleniu.

Skurczliwość obliczano według zależności:

$$S_w = (L_1/L_0) \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

- L_0 – średnica pastylek przed wypaleniem,
- L_1 – średnica pastylek po wypaleniu.

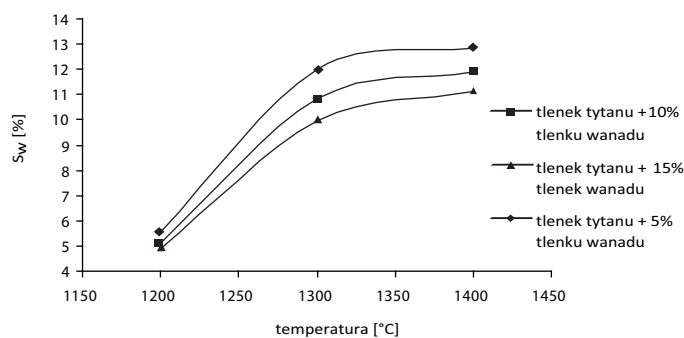
Tabela 2

Liniowa skurczliwość całkowita w zależności od temperatury wypalania

Nazwa próbki	Skurczliwość S_w [%]		
	1200°C	1300°C	1400°C
TiO ₂ + 5% V ₂ O ₅	5,56	12,04	12,83
TiO ₂ + 10% V ₂ O ₅	5,18	10,78	11,96
TiO ₂ + 15% V ₂ O ₅	4,87	9,90	11,18
TiO ₂ + 5% WO ₃	6,34	10,69	11,57
TiO ₂ + 10% WO ₃	10,46	14,36	14,42
TiO ₂ + 15% WO ₃	10,68	15,11	15,12
TiO ₂ + 5% MnO ₂	9,42	10,58	10,64
TiO ₂ + 10% MnO ₂	9,66	10,89	10,95
TiO ₂ + 15% MnO ₂	10,18	11,31	11,29

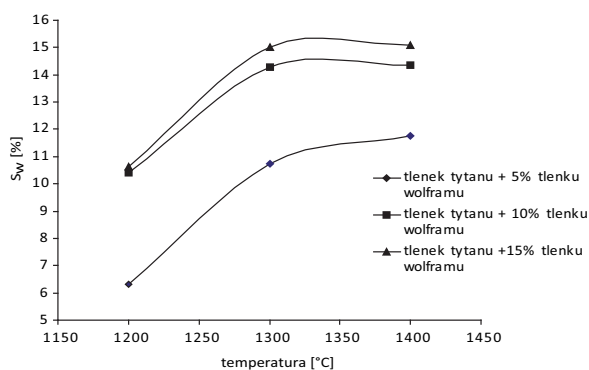
Źródło: Jak w tab. 1.

Obliczoną skurczliwość liniową całkowitą spieków z dodatkiem różnych substancji modyfikujących przedstawiono w tabeli 2, a także w formie graficznej na rycinach 5–7.



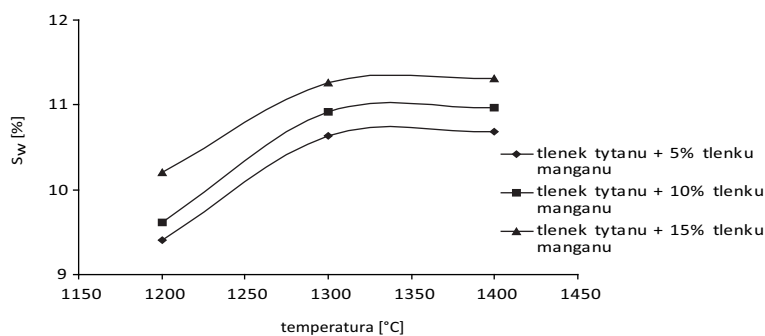
Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 5. Zależność skurczliwości S_w spieków tytanowych domieszkowanych tlenkiem wanadu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 6. Zależność skurczliwości S_w spieków tytanowych domieszkowanych tlenkiem wolframu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 7. Zależność skurczliwości S_w spieków tytanowych domieszkowanych tlenkiem manganu od temperatury wypalania

Na podstawie badania skurczliwości spieków tytanowych z dodatkami modyfikującymi można stwierdzić, że największy wzrost skurczliwości spieków występuje do temperatury 1300°C.

4.2. Porowatość otwarta

Porowatość otwartą oznaczono według normy BN-EN ISO 10545-3:1999 „Oznaczanie nasiąkliwości wodnej, porowatości otwartej, gęstości względnej pozornej oraz gęstości całkowitej”. W tabeli 3 zamieszczono wyniki średnie porowatości otwartej P z trzech pomiarów obliczonych wg zależności:

$$P = (m_2 - m_1)/(m_2 - m_3) \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

m_1 – masa próbki wysuszonej [g],

m_2 – masa próbki nasyconej cieczą [g],

m_3 – masa próbki nasyconej cieczą, zważonej w cieczy [g].

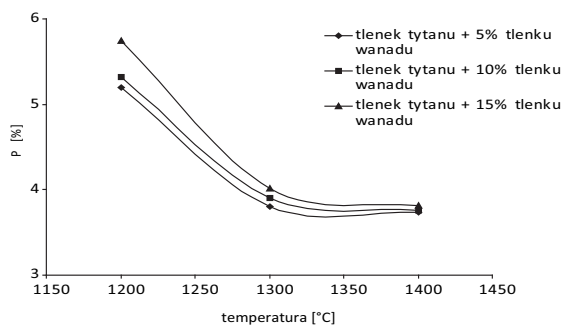
Wyniki średnie porowatości otwartej spieków TiO_2 zamieszczono w tabeli 3 oraz przedstawiono w formie graficznej na rycinach 8–10.

Tabela 3

Porowatość otwarta w zależności od temperatury wypalania

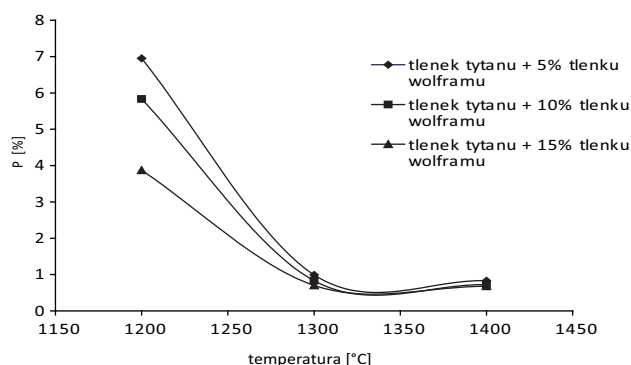
Nazwa próbki	Porowatość otwarta P [%]		
	1200°C	1300°C	1400°C
$TiO_2 + 5\% V_2O_5$	5,21	3,83	3,75
$TiO_2 + 10\% V_2O_5$	5,30	3,92	3,77
$TiO_2 + 15\% V_2O_5$	5,76	4,03	3,80
$TiO_2 + 5\% WO_3$	6,94	0,97	0,81
$TiO_2 + 10\% WO_3$	5,85	0,85	0,70
$TiO_2 + 15\% WO_3$	3,87	0,77	0,67
$TiO_2 + 5\% MnO_2$	9,32	8,45	8,41
$TiO_2 + 10\% MnO_2$	9,01	7,85	7,77
$TiO_2 + 15\% MnO_2$	8,74	5,93	5,87

Źródło: Jak w tab. 1.



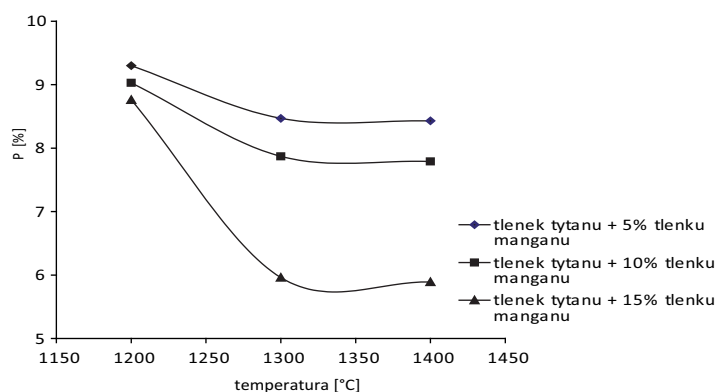
Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 8. Zależność porowatości otwartej P spieków tytanowych domieszkowanych tlenkiem wanadu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 9. Zależność porowatości otwartej P spieków tytanowych domieszkowanych tlenkiem wolframu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 10. Zależność porowatości otwartej P spieków tytanowych domieszkowanych tlenkiem manganu od temperatury wypalania

Dla wszystkich badanych spieków obserwowano silny spadek porowatości otwartej wraz ze wzrostem temperatury ich wypalania. W większości przypadków przy początkowym wzroście temperatury odnotowano bardzo szybki spadek porowatości otwartej do temperatury 1300°C. Dalszy wzrost temperatury nie wywołuje następnych gwałtownych zmian porowatości otwartej spieków (ryc. 8–10).

4.3. Gęstość pozorna

Gęstość pozorną oznaczono metodą hydrostatyczną zgodnie z normą PN-EN 993-1:1998 „Oznaczanie gęstości pozornej”.

Gęstość pozorną ρ_p [g/cm^3] obliczano według zależności:

$$\rho_p = m_1 \cdot \rho_c / (m_2 - m_3) \quad (3)$$

gdzie:

m_1 – masa próbki wysuszonej [g],

m_2 – masa próbki nasyconej cieczą [g],

m_3 – masa próbki nasyconej cieczą, zważonej w cieczy [g],

ρ_c – gęstość cieczy stosowanej do nasykania i hydrostatycznego ważenia [g/cm^3].

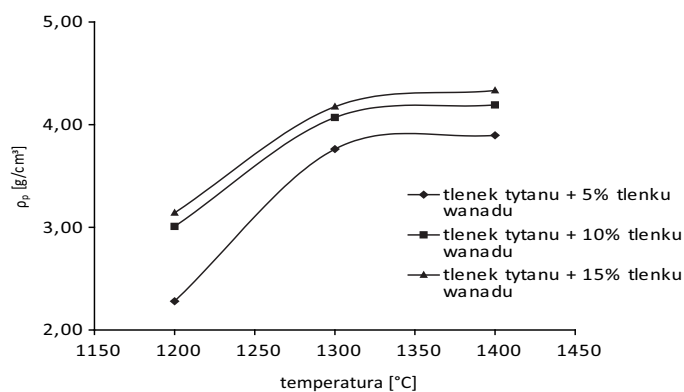
Wartości gęstości pozornej dla poszczególnych spieków podano w tabeli 4, natomiast zależność gęstości pozornej od temperatury przedstawiono graficznie na rycinach 11–13.

T a b e l a 4

Zmiany gęstości pozornej spieków tytanowych w zależności od temperatury wypalania

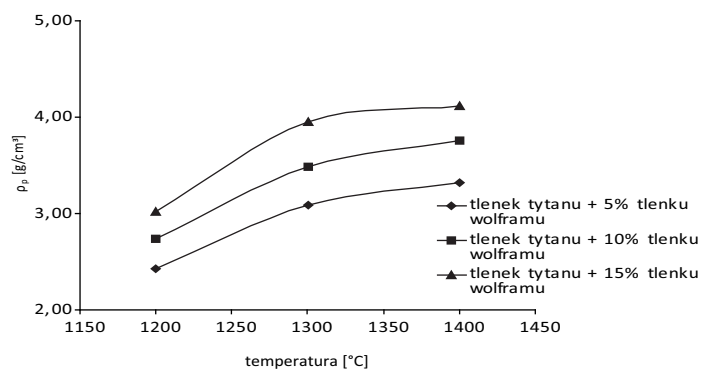
Nazwa próbki	Gęstość pozorną ρ_p [g/cm^3]		
	1200°C	1300°C	1400°C
TiO ₂ + 5% V ₂ O ₅	2,26	3,74	3,92
TiO ₂ + 10% V ₂ O ₅	3,03	4,05	4,18
TiO ₂ + 15% V ₂ O ₅	3,14	4,16	4,31
TiO ₂ + 5% WO ₃	2,40	3,07	3,33
TiO ₂ + 10% WO ₃	2,75	3,52	3,74
TiO ₂ + 15% WO ₃	3,05	3,98	4,15
TiO ₂ + 5% MnO ₂	2,33	2,96	3,09
TiO ₂ + 10% MnO ₂	2,70	3,45	3,57
TiO ₂ + 15% MnO ₂	2,71	3,79	3,90

Ź r ó d ł o: Jak w tab. 1.



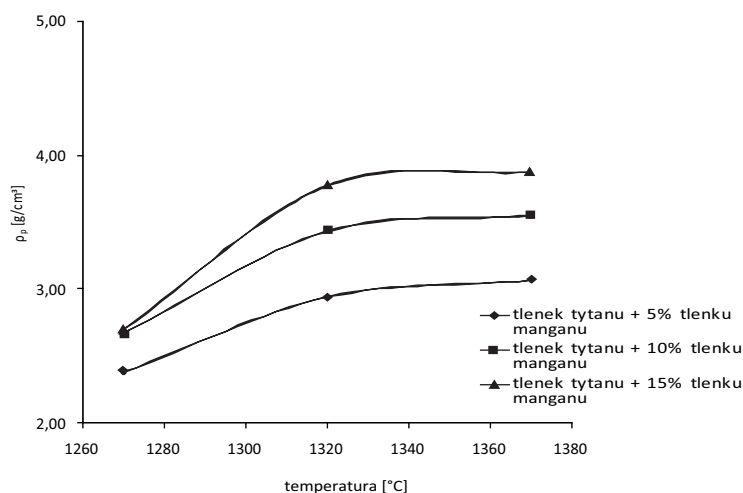
Ź r ó d ł o: Jak w ryc. 1.

Ryc. 11. Zależność gęstości pozornej ρ_p spieków tytanowych domieszgowanych tlenkiem wanadu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 12. Zależność gęstości pozornej ρ_p spieków tytanowych domieszkowanych tlenkiem wolframu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

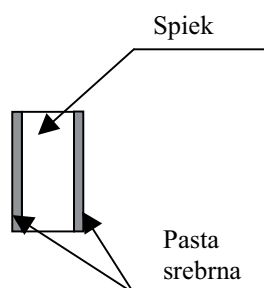
Ryc. 13. Zależność gęstości pozornej ρ_p spieków tytanowych domieszkowanych tlenkiem manganu od temperatury wypalania

W zakresie temperatur wypalania od 1200 do 1300°C obserwujemy dość duże zmiany gęstości pozornej spieków TiO_2 . Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że największy gradient zmian tych parametrów występuje właśnie w tych temperaturach. Dalszy wzrost temperatury nie wywołuje silnego wzrostu mierzonych wartości. A zatem uzasadnione jest prowadzenie procesu wypalania powyżej temperatury 1300°C, w zakresie 1300–1400°C. Najbardziej uzasadnioną temperaturą wypalania dla tych materiałów będzie zatem środek tego przedziału, a więc 1350°C.

5. Badania właściwości elektrycznych otrzymanych spieków

5.1. Przygotowanie spieków

Do pomiarów elektrycznych użyte były spieki o kształcie pastylek. Na powierzchni próbek nałożono pastę srebrną, która pełni rolę kontaktów elektrycznych pomiędzy próbką a końcówkami analizatora impedancji (ryc. 14). Próbkę z pastą wypalono w temperaturze 800°C w celu usunięcia z pasty srebrnej substancji organicznych oraz utrwalenia jej na powierzchni badanej próbki.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 14. Obraz próbki przygotowanej do badań elektrycznych

5.2. Pomiary impedancyjne

Pomiary elektryczne zostały wykonane w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej metodą impedancyjną w zakresie częstotliwości od 100 kHz do 1 MHz, przy użyciu analizatora impedancji solartron KRT-80-343.

Celem badań impedancyjnych było zbadanie wartości przewodnictwa elektrycznego otrzymanych spieków. W otrzymanych próbkach oczekuje się przewodnictwa elektronowego, dziurowego lub obu naraz tzw. mieszanego.

W celu ustalenia, przy jakim stężeniu dodatku modyfikatora mamy najwyższe wartości przewodnictwa elektrycznego, przebadano wszystkie próbki z dodatkiem tlenku wanadu. Badania impedancyjne wykazały, że najwyższe przewodnictwo miały próbki z 10% dodatkiem. Dla lepszego zobrazowania zależności przewodności od stężenia, wartości przewodności zostały zlogarytmowane i tak przedstawione w postaci graficznej (ryc. 15). Badania impedancyjne umożliwiły uzyskanie wartości rezystancji dla każdej próbki, na podstawie których obliczono przewodnictwo elektryczne próbki, stosując zależność nr 4.

$$\sigma = \frac{l}{\pi r^2 R} \quad (4)$$

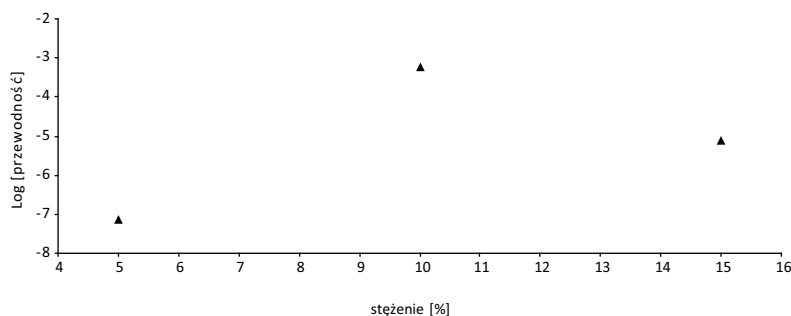
gdzie:

σ – przewodność elektryczna próbki [S/cm], [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$],

l – grubość próbki [cm],

r – promień próbki [cm],

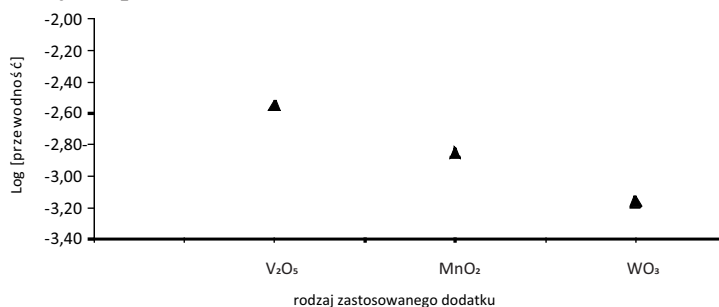
R – rezystancja próbki [Ω].



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 15. Zależność przewodności elektrycznej otrzymanych spieków TiO₂ z tlenkiem wolframu od stężenia substancji modyfikującej

W związku z najwyższą wartością przewodności elektrycznej dla spieków z 10% dodatkiem modyfikującym przebadano próbki o takim stężeniu z wszystkimi rodzajami domieszek. Najwyższą wartość przewodnictwa elektrycznego miał spiek z dodatkiem tlenku wanadu (ryc. 16), a jego wartość była równa $2,83 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Podana wartość przewodnictwa była zmierzona dla temperatury 298,15 K. Właściwa temperatura pracy dla ceramicznego ogniwa paliwowego mieści się w granicach 1073,15–1273,15 K, a zatem przewodność elektryczną należy zmierzyć w tej temperaturze.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 16. Zależność wartości przewodnictwa elektrycznego TiO₂ dla temperatury 298,15 K od zastosowanego dodatku w ilości 10% mas.

Pomiar impedancyjny w tak wysokiej temperaturze jest bardzo kłopotliwy. Wartość przewodnictwa można wyznaczyć dla tej temperatury, co jest związane z obliczeniem energii aktywacji dla danego związku półprzewodnikowego. W celu wyznaczenia energii aktywacji zmierzono przewodnictwo elektryczne w temperaturze 373,15 K i przy użyciu zależności nr 5 wyznaczono energię E_A aktywacji dla tej próbki.

$$E_A = \frac{(\ln\sigma_0 - \ln\sigma_1)T_0T_1}{T_1 - T_0} K_B \quad (5)$$

gdzie:

σ_1 – przewodność elektryczna próbki w temperaturze (373,15 K), [S/cm],

σ_0 – przewodność elektryczna próbki w temperaturze (298,15 K), [S/cm],

E_A – energia aktywacji [eV],

T_0 – temperatura 298,15 [K],

T_1 – temperatura 373,15 [K],

K_B – stała Boltzmana ($8,617343 \cdot 10^{-5}$ eV/K), [eV/K].

Wartość przewodnictwa elektrycznego dla temperatury 373,15 K wynosiła $2,94 \cdot 10^{-3}$ S/cm, natomiast wyznaczona energia aktywacji dla tej próbki wynosiła $5,31 \cdot 10^{-3}$ eV.

Znając energię aktywacji dla próbki przy użyciu zależności nr 6 można obliczyć przewodność elektryczną dla temperatury 1073,15 K:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_A}{TK_B}\right) \quad (6)$$

gdzie:

$\sigma(T)$ – przewodność elektryczna próbki w temperaturze (T), [K].

Obliczona wartość przewodnictwa elektrycznego próbki dla temperatury 1073,15 K wynosiła $3,01 \cdot 10^{-3}$ S/cm.

5. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że związki, takie jak V_2O_5 , WO_3 oraz MnO_2 generują nośniki ładunku w tlenku tytanu. Najwyższe wartości przewodności elektrycznej uzyskano dla 10% stężenia dodatków modyfikujących. Substancją, która wywoływała najwyższy wzrost przewodności w spieku TiO_2 jest V_2O_5 .

Zbadano właściwości fizyczne otrzymanych próbek. Na podstawie tych badań stwierdzono, że do temperatury 1300°C następuje szybka zmiana wszystkich badanych właściwości fizycznych, natomiast powyżej tej temperatury widoczne jest „plateau”. Jako najbardziej optymalną temperaturę do wypalania materiału elektrod (TiO_2 + dodatek modyfikujący) wybrano środek obserwowanego zakresu „plateau”, czyli temperaturę 1350°C . Zakładane w celu pracy przewodnictwo rzędu 10^{-2} S/cm, w temperaturze pracy ogniwa otrzymanych elektrod ceramicznych, nie zostało osiągnięte.

Należy jednak zaznaczyć, że odpowiednio uformowane kształtki ceramiczne bazujące na najlepiej przewodzącym elektrycznie materiale (TiO_2 + 10% V_2O_5) mogą stanowić znakomity materiał na elektrody w wysokotemperaturowych ceramicznych ogniwach paliwowych. Natomiast połączenie otrzymanego wcześniej elektrolitu (TiO_2 + 5% ZnO) [8] wraz z tymi elektrodami (TiO_2 + 10% V_2O_5) może pełnić funkcję wysokotemperaturowego ogniwa paliwowego.

Literatura

- [1] Ogniwa paliwowe, www.imiue.polsl.pl/dane/mylinks/ogniwa (7.07.2007).
- [2] Chmielnia k T., *Ogniwa paliwowe w układach energetycznych małej mocy*, Poznań 2003.
- [3] The fuel cell way, <http://fcway.com/> (7.07.2007).
- [4] Hui S., Petric A., *Evaluation of yttrium-doped SrTiO_3 as an anode for solid oxide fuel cells*, „Journal in the European Ceramic Society” 2002, Vol. 22, s. 1673–1681.
- [5] Suzuki T., Jasiński P., Petrovsky V., Anderson H.U., *The Optical Properties and Band Gap Energy of Nanocrystalline $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{TiO}_3$ Thin Films*, „Journal in the European Ceramic Society” 2005, Vol. 88, No. 5, s. 1186–1189.
- [6] Fagg D.P., Kharton V.V., Kovalevsky A.V., Viskup A.P., Naumovich E.N., Frade J.R., *The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO_3 in the search for potential SOFC anode materials*, „Journal in the European Ceramic Society” 2001, Vol. 21, s. 1831–1835.
- [7] Tao S., Irvine J.T.S., *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*, „Journal of the Electrochemical Society” 2004, Vol. 151, No. 2, s. A252–A259.
- [8] Osuchowski M., Jakubiuk T., *Otrzymywanie ceramicznych elektrolitów stałych do ogniw paliwowych*, „Prace Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych” 2008, nr 2, s. 23–38.
- [9] Witosławska I., Osuchowski M., Stałotlenkowy elektrolit cyrkonowy do wysokotemperaturowych ogniw paliwowych, „Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych” 2010, nr 5 (w druku).

MARCIN OSUCHOWSKI
IRENA WITOSŁAWSKA

USING TiO_2 AS MATERIAL ON ELECTRODES TO HIGHTEMPERATURE FUEL CELL

The main goal of this article is synthesis ceramic oxygen compound which are used in high temperature fuel cell. This science work is continuation research which are connect with electrolyte which is used in fuel cell.

Range works which are done to realization the main goal include: to test phase compound titanium dioxide, to test dispersion of titanium dioxide particle size and particle size of adding compound such as: vanadium oxide, wolfram trioxide and manganese dioxide. We research the milling time of titanium dioxide and adding compound too. We research physical parameter such as apparent density, porous and cramping obtained titanium material witch adding compound and research electric property obtained titanium material witch adding compound.

Receive results to prove if chemical compound such as: V_2O_5 , WO_3 and MnO_2 generation of charge transfer in titanium dioxide. The highest value of conductivity we to receive for 10% concentration of modification adding. Substances which get the highest conductivity increase in titanium dioxide is V_2O_5 .