

IRENA WITOSŁAWSKA*
MARCIN OSUCHOWSKI**

Stałotlenkowy elektrolit cyrkonowy do wysokotemperaturowych ogniw paliwowych

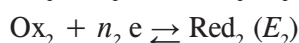
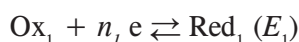
W artykule opisano syntezę ceramicznych związków tlenkowych do zastosowania w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych jako elektrolit stały.

Zakres wykonanych prac obejmował: zbadanie składu fazowego tlenku cyrkonu, zbadanie rozkładu wielkości cząstek tlenku cyrkonu oraz cząstek dodatków modyfikujących, takich jak: tlenek wanadu, tlenek wolframu oraz tlenek itru, ustalenie czasu rozdrabniania tlenku cyrkonu oraz wymienionych dodatków modyfikujących, zbadanie podstawowych parametrów fizycznych, takich jak: gęstość pozorna, porowatość otwarta, skurczliwość otrzymanego tworzywa cyrkonowego wraz z dodatkami oraz zbadanie właściwości elektrycznych tworzywa cyrkonowego wypalonego z różnymi dodatkami modyfikującymi.

Wyniki przeprowadzonych prac jednoznacznie wykazały, że związki, takie jak: V_2O_5 , WO_3 oraz Y_2O_3 zwiększają przewodnictwo elektryczne tlenku cyrkonu. Najwyższe wartości przewodności elektrycznej uzyskano dla 10% stężenia dodatków modyfikujących. Substancją, która wywoływała najwyższy wzrost przewodności w próbce jest Y_2O_3 .

1. Wprowadzenie

W ogniwie na elektrodach zachodzą procesy utleniania oraz redukcji zgodnie z poniższym schematem reakcyjnym [1]:



Dzięki wymianie elektronów pomiędzy elektrodami a substancjami ox i red ustalają się różne potencjały równowagi elektrod E_1 i E_2 [2–4].

Zasada działania ogniw paliwowych polega na ciągłym dostarczaniu substratów w postaci paliwa ulegającego reakcjom utlenienia za pomocą utleniacza

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

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

– tlenu – i jednocześnie na odprowadzaniu produktów reakcji red-ox [5–7]. Konwencjonalnym typem ogniwa paliwowego jest ogniwo tlen-wodór, w którym na anodzie ulega utlenieniu wodór, a generowane elektrony są odprowadzane do katody, na której redukcji ulega tlen [8–9]. Produktem reakcji w ogniwie tlen-wodór jest woda, która w celu zapewnienia ciągłej pracy ogniwa powinna być odprowadzana [8–9]. W ogniwach paliwowych stosuje się także inne paliwa niż wodór, np. metanol (CH_3OH), kwas mrówkowy (HCOOH), czy też hydrazyna (H_2N_2).

Ogniwa paliwowe (ang. *fuel cell*) są jedną z wielu technologii alternatywnych źródeł energii, których gwałtowny rozwój obserwuje się w ostatnich latach. Działają one niezależnie od wiatru bądź światła słonecznego i generują więcej energii elektrycznej w przeliczeniu na jednostkę paliwa niż dowolne inne źródło energii. Czyni to z nich źródło energii dla bardzo wielu zastosowań. Można zbudować elektrownię z takimi generatorami, dosłownie, gdziekolwiek i równie dobrze będzie ona funkcjonowała na wodór, biopaliwo, gaz ziemny, alkohol, substancje bogate w węgiel i inne paliwa. Systemy ogniw paliwowych są rozważane jako przyszłe źródła energii, konkurencyjne dla ropy naftowej i węgla.

Ogniwo paliwowe jako urządzenie elektrochemiczne nie podlega ograniczeniom wynikającym z zasady Carnota, która określa sprawność silnika cieplnego. Teoretycznie elektrochemiczne źródło energii elektrycznej, w którym zachodzące reakcje są w pełni odwracalne, mogłoby posiadać sprawność blisko 100%. W rzeczywistości jednak sprawność takiego urządzenia jest niższa i waha się w zakresie od 40% do 80% w zależności od rodzaju ogniwa.

Aby reakcje elektrochemiczne zachodziły z odpowiednią ciągłością, elektrony muszą być stale wytwarzane na anodzie i dostarczane do katody. Konieczny jest również swobodny przepływ jonów pomiędzy elektrodami. W ogniwach paliwowych elektrony docierają do katody z pominięciem elektrolitu, poprzez zewnętrzny obwód elektryczny. Płynące w nim elektrony mogą wykonać pracę – ogniwo staje się źródłem siły elektromotorycznej. Z kolei jony wędrują pomiędzy elektrodami poprzez elektrolit. Elektrolit musi być więc dobrym przewodnikiem jonowym i jednocześnie jak najsłabszym przewodnikiem elektronowym, bowiem w przeciwnym razie elektrony płynęłyby przezeń z pominięciem zewnętrznego obwodu i ogniwo nie mogłoby funkcjonować.

Poniżej opisano kilka typowych ogniw galwanicznych będących prekursorami obecnych ogniw paliwowych.

• Akumulatory ołowiowe

Akumulatory te zawierają elektrodę ujemną – anodę wykonaną z ołowiu metalicznego oraz elektrodę dodatnią – katodę z dwutlenku ołowiu (PbO_2) osadzonego na ołowiu metalicznym. Elektrolit stanowi ok. 30-procentowy wodny roztwór kwasu siarkowego (VI).

- **Ogniwa wysokotemperaturowe ze stałym elektrolitem**

Przykładem jest ogniwo z elektrodą ujemną zawierającą stopiony sól. Ich działanie w dużej mierze determinowane jest przez elektrolit, a głównie przez przewodnictwo jonów sodu w stałym elektrolicie. Elektrodą dodatnią w tych ogniwach jest siarka oraz siarczki lub chlorki. Ogniwa działają prawidłowo w przedziale temperatury 200–400°C.

„Sercem” ogniwa $\text{Na}|\beta\text{-Al}_2\text{O}_3|\text{S}$ jest ceramiczny elektrolit, zwany beta-alumina. Aktualnie stosowanym elektrolitem jest glinian sodu o sumarycznym składzie: $(\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3)$; katodę stanowi roztopiona siarka, natomiast anodę stopiony sól.

- **Akumulatory litowo-jonowe**

W takim elektrochemicznym odwracalnie pracującym ogniwie materiałem anodowym (źródłem elektronów) jest materiał węglowy, np. grafity, grafitowane węgle, koksy z wprowadzonymi (interkalowanymi) atomami litu, a nie czysty metaliczny lit.

Materiałem katodowym są tlenki metali, np. dwutlenek manganu (MnO_2), kobaltu (CoO_2), molibdenu (MoO_2), niklu (NiO_2) lub tytanu (TiO_2) o właściwościach półprzewodnikowych i strukturze warstwowej.

W większości wyżej przytoczonych rozwiązań elektrody w ogniwie są z materiału metalicznego lub materiału metalicznego pokrytego tlenkiem metalicznym. Ostatnio stosowane są półprzewodniki tlenkowe. Istota przewodzenia w substancji nazwanej półprzewodnikiem polega na wytworzeniu ładunku elektrycznego dodatniego lub ujemnego poprzez dodatek pierwiastka bądź tlenku, mającego inny stopień utlenienia niż pierwiastek macierzysty, a także, gdy dodatek ten może występować na wielu stopniach utlenienia.

Rozwiązanie technologiczne z zastosowaniem półprzewodników tlenkowych ujmuje istotę założeń tematycznych prezentowanych badań. A zatem planuje się wykorzystanie niektórych z wymienionych tlenków jako rozwiązania konstrukcyjnego niniejszego zadania badawczego. Jako bazowy związek zamierza się wykorzystać tlenek cyrkonu. Natomiast jako substancje modyfikujące wybrano takie związki, jak: tlenek manganu, tlenek wolframu oraz tlenek itru [10]. Pierwiastki takie jak wolfram i mangan mogą występować na wielu stopniach utlenienia, natomiast itr w tym tlenku ma inny stopień utlenienia niż cyrkon, a zatem mogą one stanowić dodatek (modyfikator) do związku głównego, którym jest tlenek cyrkonu.

2. Cel pracy

Celem niniejszej pracy jest synteza ceramicznych związków tlenkowych do zastosowania w ogniwach paliwowych jako elektrolit stały. Otrzymany materiał

elektrolitowy powinien charakteryzować się wysokim stężeniem wakancji tlenowych (O^{2-}). Domieszkowanie tlenku cyrkonu tlenkami, w których metal może istnieć na wielu stopniach utlenienia lub stopień jego utlenienia jest niższy albo wyższy niż metal w tlenku osnowy, powinno skutkować zwiększeniem w niej stężenia wakancji przeciwjonu. W przypadku matrycy cyrkonowej (ZrO_2) będzie to zwiększenie stężenia anionów tlenowych (O^{2-}). Ze względu na zastosowanie otrzymanego elektrolitu w ogniwach wodorowo-tlenowych przewodność elektryczna otrzymanej osnowy elektrolitowej powinna być protonowa (H^+) lub anionowo-tlenowa (O^{2-}). A zatem pewien warunek użyteczny pod kątem ogniwa paliwowego dla takiej osnowy jest spełniony. W poprzedniej pracy [11] otrzymano elektrolit TiO_2 o przewodności jonowej rzędu 10^{-3} S/cm. Natomiast w niniejszym opracowaniu zakłada się otrzymanie elektrolitu cyrkonowego (osnowę stanowi ZrO_2) o przewodności elektrycznej co najmniej rzędu 10^{-2} S/cm.

3. Eksperyment

3.1. Badanie osnowy elektrodowej

Jako materiał do prac badawczych wykorzystano tlenek cyrkonu. Związek ten stanowił substancję bazową we wszystkich eksperymentach wykonanych w ramach niniejszej pracy. Według specyfikacji handlowych rozkład wielkości cząstek tlenku cyrkonu waha się w przedziale 0,8–6,0 μm . Wykonano analizę rozkładu wielkości cząstek tlenku cyrkonu przy użyciu urządzenia laserowego Mastersizer Microplus firmy Malvern. Wyznaczona średnica zastępcza d_{50} wynosiła 2,36 μm .

3.2. Stosowane dodatki do tlenku cyrkonu

Dodatkami podwyższającymi stężenie wakancji tlenowych w osnowie ZrO_2 były następujące związki: tlenek wanadu (V_2O_5), tlenek wolframu (WO_3) oraz tlenek itru (Y_2O_3). Wybrane dodatki były stosowane w stężeniach mas.: 5, 10 i 15%.

Dodatek powyżej 15% wymienionych związków do tlenku cyrkonu powoduje zaburzenie jego stechiometrii. Dodatki te mają inną liczbę koordynacyjną niż substancja macierzysta, a zatem obce atomy (w tym przypadku wanad, wolfram oraz itr), które wbudują się w strukturę krystaliczną ZrO_2 będą tworzyć wakancje w podsięci anionowej.

Tak jak już wcześniej wspomniano, materiał elektrolitowy w przypadku ogniwa paliwowego tlenowo-wodorowego powinien dobrze przewodzić protony wodorowe (H^+) lub aniony tlenowe (O^{2-}). W przypadku tlenku cyrkonu dodatek zaburzający stechiometrię wytwarza lukę w podsięci anionowej i w konsekwencji zredukowane aniony tlenowe na katodzie ogniwa paliwowego mogą wbu-

wywać się w strukturę elektrolitu. Na anodzie możliwy jest proces odwrotny, czyli uwalnianie anionów tlenowych z sieci krystalicznej tlenku cyrkonu i łączenie ich z protonami oraz tworzenie wody na granicy faz elektrolit ZrO_2 /anoda. Tworzenie wody na granicy faz jest siłą napędową całego procesu biegnącego w ogniwie paliwowym wodorowo-tlenowym. Zbadano skład chemiczny wszystkich związków zastosowanych w niniejszych eksperymentach, stosując metodę fluorescencji rentgenowskiej. We wszystkich stosowanych surowcach zawartość głównego składnika była wyższa niż 99,3% substancji właściwej.

3.3. Mielenie składników

Na podstawie doniesień literaturowych i doświadczeń własnych przyjęto, że optymalne uziarnienie materiału do syntezy spieków powinno być poniżej $2\ \mu\text{m}$. Zmierzona średnica zastępcza d_{50} dla wszystkich surowców stosowanych w tych eksperymentach jako dodatki była wyższa niż $2\ \mu\text{m}$. W celu rozdrobnienia poszczególnych surowców mielono je w młynku wibracyjnym. Mielenie w młynku wibracyjnym odbywało się przy następującym załadunku:

- 18 kg cylpeps,
- 2 kg surowca,
- $1,5\ \text{dm}^3$ wody.

Mielenie prowadzono aż do momentu uzyskania właściwej średnicy zastępczej d_{50} cząstek ($> 2\ \mu\text{m}$).

Analiza rozkładu wielkości cząstek poszczególnych surowców była wykonywana po operacji mielenia przy użyciu urządzenia laserowego Mastersizer Microplus firmy Malvern.

Po operacji mielenia surowców mieszano je na mokro z tlenkiem cyrkonu według receptury zamieszczonej w tabeli 1. Ujednorodnianie prowadzono w młynku planetarnym przez 25 minut w środowisku wodnym. Tak sporządzono po 100 g każdego zestawu.

3.4. Przygotowanie mas cyrkonowych 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 cyrkonowych: wanadową, wolframową i itrową.

T a b e l a 1

Zestawy surowcowe mas cyrkonowych wagowo i w procentach

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

Ź r ó d ł o: Opracowanie własne.

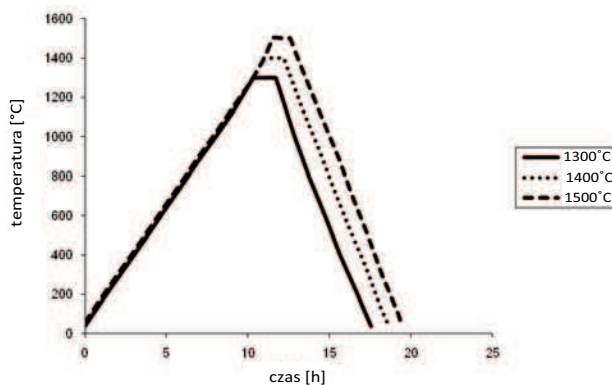
3.5. Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań wykonano przez prasowanie jednoosiowo pastylek o wymiarach ϕ 14,8 x 5,0 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 poddawano je wypalaniu wstępnemu w temperaturze 1050°C w czasie 1 godziny w celu usunięcia substancji organicznych przed przystąpieniem do właściwego spiekania w wysokotemperaturowym piecu.

Właściwe wypalanie przeprowadzono w piecu laboratoryjnym firmy Nabertherm w temperaturze: 1300, 1400 oraz 1500°C według krzywej wypalania przedstawionej na rycinie 1.

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



Źródło: Opracowanie własne.

Ryc. 1. Krzywe temperaturowe wypalania pastylek cyrkonowych

4. Właściwości fizyczne wypalonych tworzyw cyrkonowych

4.1. Skurczliwość całkowita

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

Skurczliwość S_w 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.

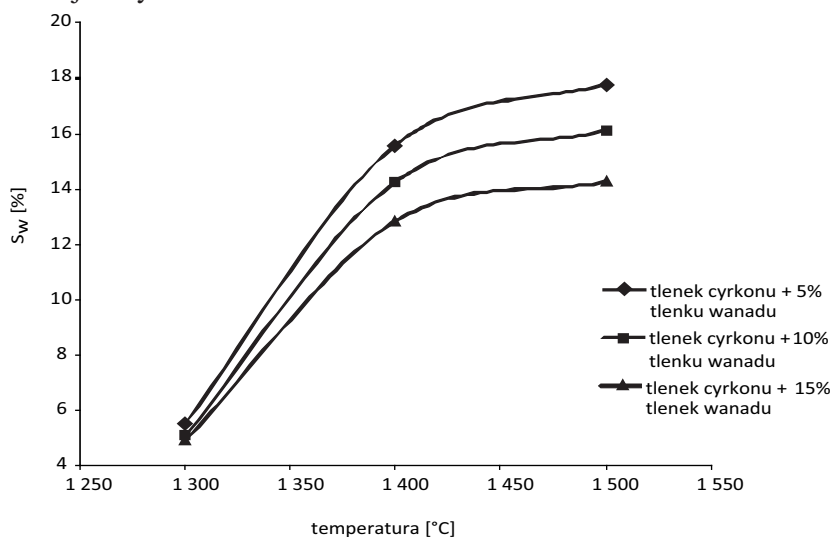
Tabela 2

Liniowa skurczliwość całkowita w zależności od temperatury wypalania

Nazwa próbki	Skurczliwość S_w [%]		
	1300°C	1400°C	1500°C
ZrO ₂ + 5% V ₂ O ₅	5,53	15,58	17,79
ZrO ₂ + 10% V ₂ O ₅	5,08	14,25	16,11
ZrO ₂ + 15% V ₂ O ₅	4,91	12,83	14,25
ZrO ₂ + 5% WO ₃	10,20	14,37	15,31
ZrO ₂ + 10% WO ₃	10,39	16,34	17,48
ZrO ₂ + 15% WO ₃	10,61	17,90	18,78
ZrO ₂ + 5% Y ₂ O ₃	9,40	16,00	18,20
ZrO ₂ + 10% Y ₂ O ₃	9,61	19,91	20,97
ZrO ₂ + 15% Y ₂ O ₃	10,20	22,20	23,04

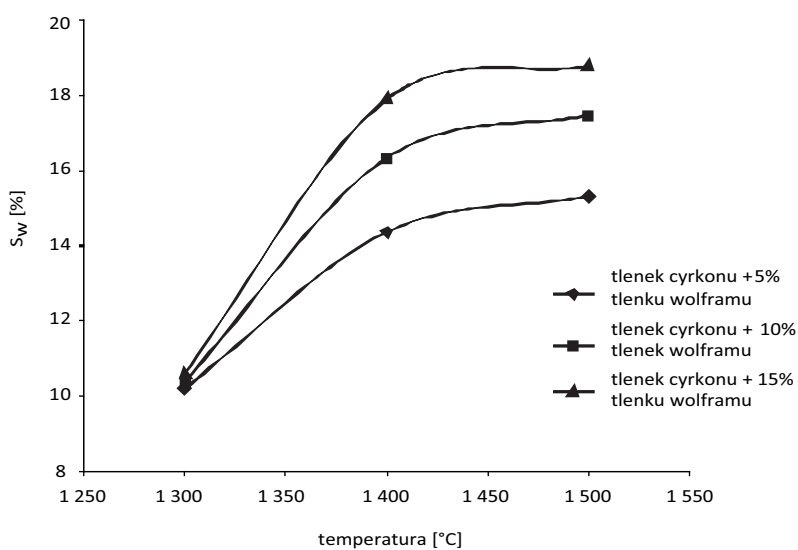
Źródło: Jak w tab. 1.

Obliczono skurczliwość liniową całkowitą spieków z dodatkiem różnych substancji modyfikujących, a wyniki przedstawiono w tabeli 2, a także w formie graficznej na rycinach 2–4.



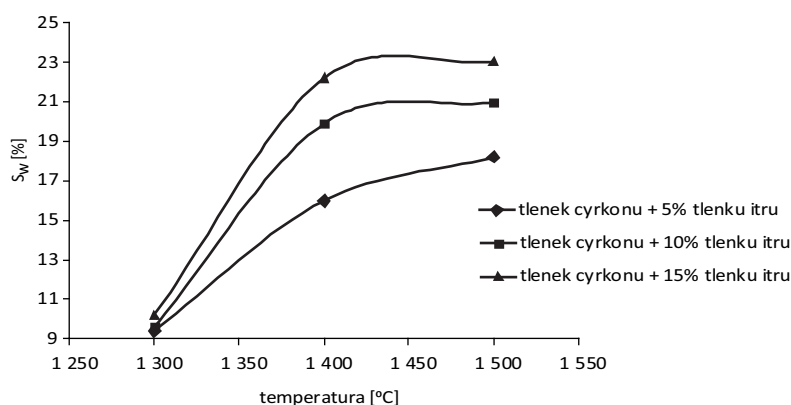
Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 2. Zależność skurczliwości S_w spieków cyrkonowych domieszkowanych tlenkiem wanadu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 3. Zależność skurczliwości S_w spieków cyrkonowych domieszkowanych tlenkiem wolframu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 4. Zależność skurczliwości S_w spieków cyrkonowych domieszkowanych tlenkiem itru od temperatury wypalania

Na podstawie badania skurczliwości spieków cyrkonowych z dodatkami można stwierdzić, że największy wzrost skurczliwości próbek dla wszystkich spieków występuje do temperatury 1400°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 według 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].

Na rycinach 5, 6 i 7 przedstawiono graficznie zależności porowatości otwartej P badanych spieków od temperatury wypalania.

Tabela 3

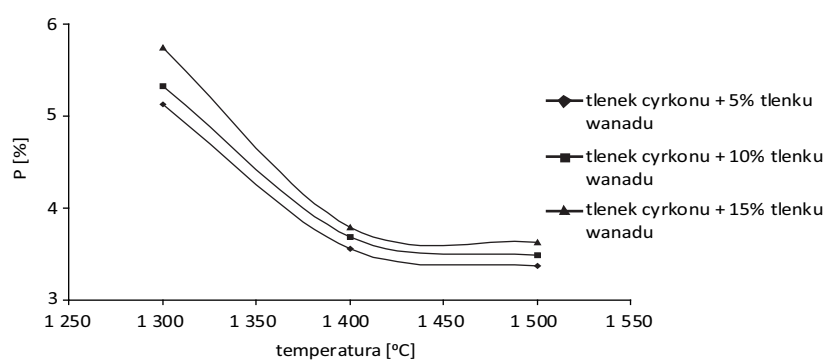
Porowatość otwarta w zależności od temperatury wypalania

Nazwa próbki	Porowatość otwarta P [%]		
	1300°C	1400°C	1500°C
ZrO ₂ + 5% V ₂ O ₅	5,13	3,55	3,37
ZrO ₂ + 10% V ₂ O ₅	5,32	3,68	3,48
ZrO ₂ + 15% V ₂ O ₅	5,74	3,78	3,62

cd. tab. 3

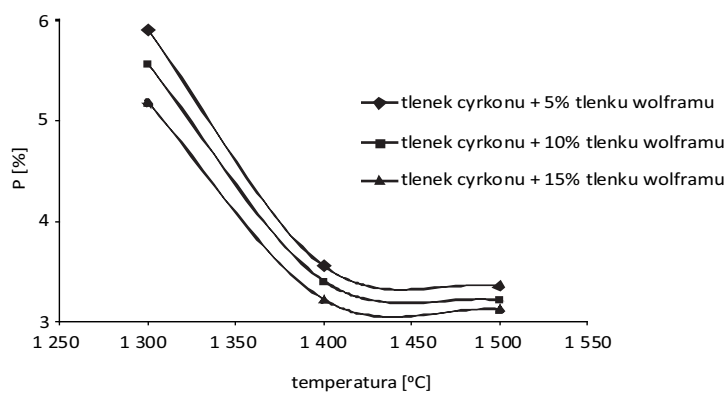
Nazwa próbki	Porowatość otwarta P [%]		
	1300°C	1400°C	1500°C
ZrO ₂ + 5% WO ₃	5,18	3,22	3,12
ZrO ₂ + 10% WO ₃	5,56	3,40	3,21
ZrO ₂ + 15% WO ₃	5,90	3,55	3,35
ZrO ₂ + 5% Y ₂ O ₃	5,67	2,60	2,44
ZrO ₂ + 10% Y ₂ O ₃	5,43	2,48	2,27
ZrO ₂ + 15% Y ₂ O ₃	5,20	2,37	2,12

Źródło: Jak w tab. 1.



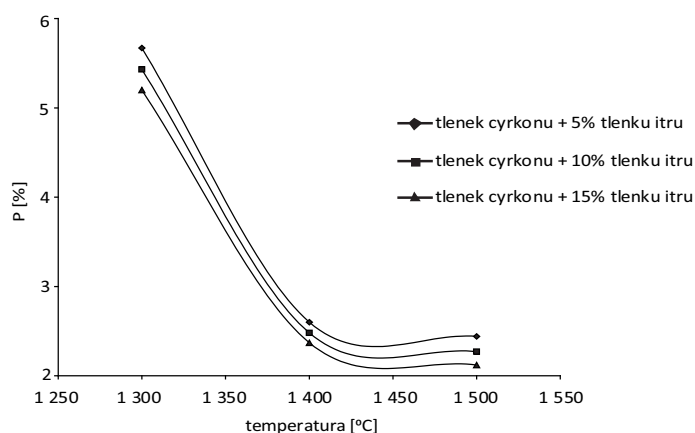
Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 5. Zależność porowatości otwartej P spieków cyrkonowych domieszkowanych tlenkiem wanadu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 6. Zależność porowatości otwartej P spieków cyrkonowych domieszkowanych tlenkiem wolframu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 7. Zależność porowatości otwartej P spieków cyrkonowych domieszkowanych tlenkiem itru od temperatury wypalania

Dla wszystkich badanych spieków obserwowano silny spadek porowatości otwartej wraz ze wzrostem temperatury ich wypalania. Wystąpił bardzo szybki spadek porowatości otwartej aż do temperatury 1400°C. Dalszy wzrost temperatury nie wywołuje zmian porowatości otwartej w spiekach (ryc. 5–7).

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/cm³] 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 nasycania i hydrostatycznego ważenia [g/cm³].

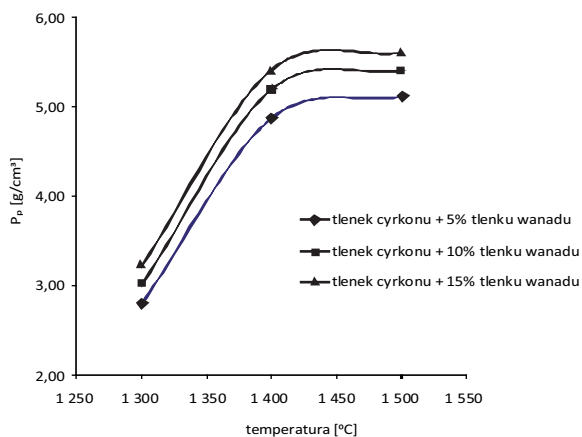
Wartości gęstości pozornej dla poszczególnych spieków podano w tabeli 4, natomiast zależność gęstości pozornej od temperatury przedstawiono graficznie na rycinach 8–10.

Tabela 4

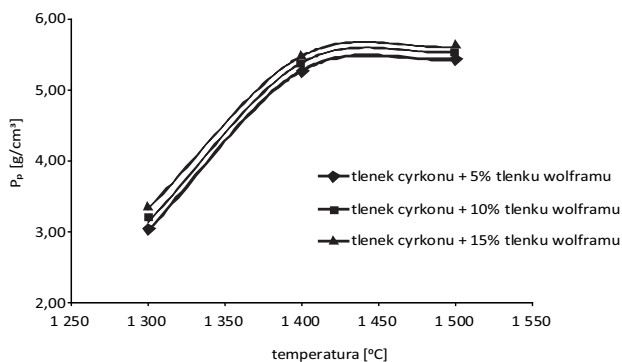
Zmiany gęstości pozornej próbek cyrkonowych w zależności od temperatury wypalania

Próbka	Gęstość pozorna ρ_p [g/cm ³]		
	1300°C	1400°C	1500°C
ZrO ₂ + 5% V ₂ O ₅	2,80	4,87	5,11
ZrO ₂ + 10% V ₂ O ₅	3,01	5,19	5,40
ZrO ₂ + 15% V ₂ O ₅	3,22	5,41	5,60
ZrO ₂ + 5% WO ₃	3,02	5,28	5,47
ZrO ₂ + 10% WO ₃	3,14	5,39	5,54
ZrO ₂ + 15% WO ₃	3,32	5,48	5,61
ZrO ₂ + 5% Y ₂ O ₃	3,08	5,25	5,51
ZrO ₂ + 10% Y ₂ O ₃	3,42	5,43	5,57
ZrO ₂ + 15% Y ₂ O ₃	3,59	5,52	5,64

Źródło: Jak w tab. 1.

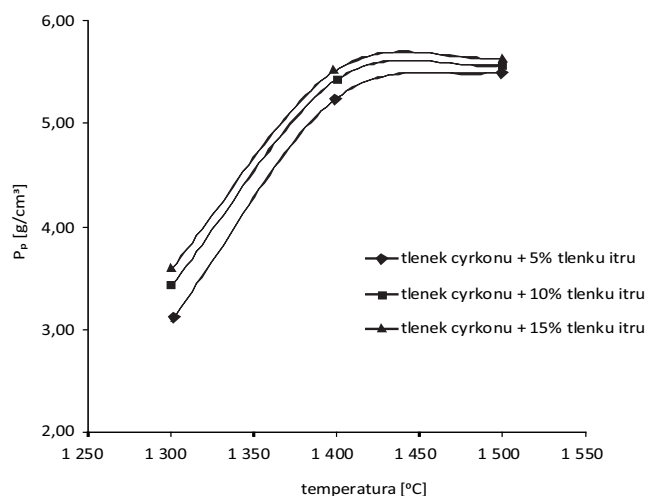


Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 8. Zależność gęstości pozornej ρ_p spieków cyrkonowych domieszkowanych tlenkiem wanadu od temperatury wypalania

Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 9. Zależność gęstości pozornej ρ_p spieków cyrkonowych domieszkowanych tlenkiem wolframu od temperatury wypalania



Źródło: Jak w ryc. 1.

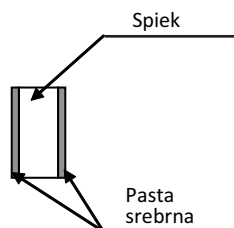
Ryc. 10. Zależność gęstości pozornej ρ_p spieków cyrkonowych domieszkowanych tlenkiem itru od temperatury wypalania

W zakresie temperatury wypalania 1300–1400°C obserwujemy dość duże zmiany gęstości spieków cyrkonowych. Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że największy gradient zmian gęstości spieków występuje w zakresie 1300–1400°C. Dalszy wzrost temperatury nie wywołuje silnego wzrostu mierzonych wartości. A zatem uzasadnione jest prowadzenie procesu wypalania w zakresie 1400–1500°C. Najbardziej uzasadnioną temperaturą wypalania dla tych materiałów będzie środek tego przedziału, a więc 1450°C.

4.4. Badania właściwości elektrycznych otrzymanych spieków

Przygotowanie próbek

Do pomiarów elektrycznych były użyte spieki w kształcie pastylek. Na powierzchnie próbek nałożono srebrną pastę, która pełni rolę kontaktów elektrycznych pomiędzy próbką a sondami analizatora impedancji (ryc. 11). Próbkę z pastą wypalono w temperaturze 800°C w powietrzu w celu usunięcia ze srebrnej pasty substancji organicznych oraz spiecznia jej na powierzchni badanej próbki.



Źródło: Jak w ryc. 1.

Ryc. 11. Obraz próbki przygotowanej do badań elektrycznych

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. Jak już wcześniej wspomniano, badane spieki powinny wykazywać przewodnictwo o charakterze jonowym, a głównym nośnikiem ładunku powinny być aniony tlenowe (O^{2-}). Przy zastosowaniu badań impedancyjnych możliwe jest rozstrzygnięcie jaki rodzaj przewodnictwa dominuje w badanych materiałach, a także ustalenie wartości poszczególnych składowych przewodnictwa (w ilu procentach dany nośnik ładunku uczestniczy w jego przenoszeniu).

Badania impedancyjne wykazały, że najlepsze przewodnictwo miały spieki ZrO_2 z 10% dodatkiem tlenku itru, natomiast w przypadku pozostałych dodatków modyfikatorów (V_2O_5 , WO_3) przewodnictwo otrzymanego elektrolitu ZrO_2 było znikome. Dla lepszego zobrazowania zależności przewodności elektrycznej od stężenia itru, wartości przewodności zostały zlogarytmowane i tak przedstawiono je w postaci graficznej (ryc. 12). Badania impedancyjne umożliwiły uzyskanie wartości rezystancji dla każdej próbki, na podstawie których obliczono przewodnictwo elektryczne próbki, stosując zależność nr 4.

$$\sigma = \frac{1}{\pi r^2 R} \quad (4)$$

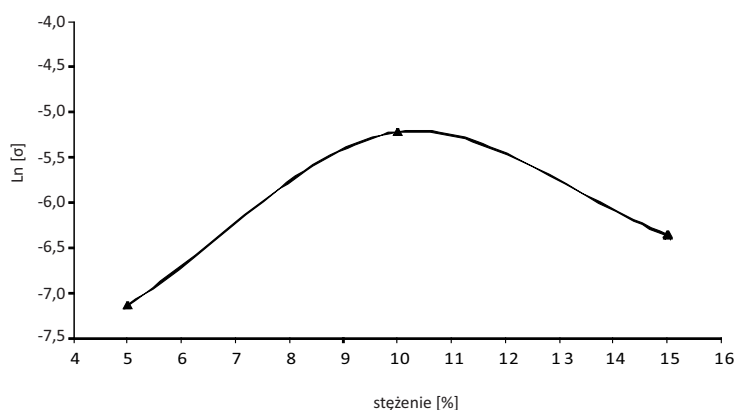
gdzie:

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. 12. Zależność przewodności elektrycznej σ otrzymanych spieków cyrkonowych od stężenia tlenku itru dla temperatury (298,15 K)

Wartość przewodnictwa dla spieków z 10% mas. dodatkiem tlenku itru, czyli próbki o najlepszej przewodności, była równa $6,02 \cdot 10^{-6}$ 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. Wiadomo, że przewodnictwo elektryczne ceramiki ma charakter półprzewodnikowy, a zatem przewodnictwo rośnie wraz ze wzrostem temperatury [4].

W tej sytuacji korzystne jest zbadanie przewodnictwa próbki dla najniższej temperatury z podanego zakresu, czyli 1073 K. Pomiar impedancyjny w tak wysokiej temperaturze jest bardzo kłopotliwy. Wartość przewodnictwa można wyznaczyć dla tej temperatury, co związane jest z obliczeniem energii aktywacji dla danego materiału. W celu wyznaczenia energii aktywacji zmierzono przewodnictwo w temperaturze 373,15 K i przy użyciu zależności nr 5 wyznaczono energię aktywacji E_A dla tej próbki.

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

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 $6,22 \cdot 10^{-6}$ S/cm, natomiast wyznaczona energia aktywacji dla tej próbki wynosiła $1,19 \cdot 10^{-2}$ eV.

Znając energię aktywacji dla spieku, można, używając zależności nr 6, 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 $3,16 \cdot 10^{-2}$ S/cm.

5. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że związki, takie jak V_2O_5 , oraz WO_3 nie generują w sposób znaczący nośników ładunku elektrycznego w tlenku cyrkonu. Substancją generującą nośniki ładunku w ZrO_2 był tlenek itru. Najwyższe wartości przewodności elektrycznej uzyskano dla 10% stężenia dodatku modyfikującego.

Zbadano wybrane właściwości fizyczne otrzymanych spieków. Na podstawie tych badań stwierdzono, że do temperatury 1400°C następuje szybka zmiana wszystkich parametrów fizycznych, natomiast powyżej tej temperatury widoczne jest „plateau”. Jako najbardziej optymalną temperaturę do wypalania elektrolitu stałego (ZrO_2 + dodatek modyfikujący) wybrano środek obserwowanego zakresu „plateau”, czyli temperaturę 1450°C . Zakładane w celu pracy przewodnictwo rzędu 10^{-2} S/cm otrzymanych stałych elektrolitów ceramicznych zostało osiągnięte (ZrO_2 modyfikowane 10% mas. Y_2O_3).

Należy także zaznaczyć, że odpowiednio wyformowane kształtki ceramiczne bazujące na najlepiej przewodzącym materiale (ZrO_2 + 10% Y_2O_3) mogą stanowić materiał na elektrody w wysokotemperaturowych ceramicznych ogniwach paliwowych.

Literatura

- [1] Gunther K., *Fuel Processing for Fuel Cells*, Wiley, New York 2008.
- [2] Asplund R.W., *Profiting from Clean Energy: a Complete Guide to Trading Green in Solar, Wind, Ethanol, Fuel Cell, Carbon Credit Industries & More*, Wiley, New York 2008.
- [3] Thring R.H., *Fuel Cells for Automotive Applications*, ASME Press, Oulu 2003.
- [4] Hui S., Petric A., *Evaluation of yttrium-doped $SrTiO_3$ as an anode for solid oxide fuel cells*, „Journal of the European Ceramic Society” 2002, Vol. 22.
- [5] Grimes C., *Solar Production of Hydrogen by Water Photoelectrolysis*, Lavoisier, Heidelberg 2007.
- [6] *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design and applications*, ed. S.C. Singhal, K. Kendall, Elsevier, Toledo 2003.
- [7] *Modern Aspects of Electrochemistry*, ed. C.G. Vayenas, Springer, Dordrecht 2005.
- [8] De Vos A., *Thermodynamics of Solar Energy Conversion*, Amazon, Gent 2008.
- [9] Spiegel C., *Designing and Building Fuel Cells*, Amazon, London 2007.
- [10] Zhao T., Kreuer K.D., Van Nguyen T., *Advances in Fuel Cells*, Vol. 1, Amazon, Amsterdam 2007.
- [11] Osuchowski M., Jakubiuk T., Synteza ceramicznych związków tlenkowych do zastosowania w ogniwach paliwowych, „Prace statutowe ISCMOIB”, 2007.

*IRENA WITOSŁAWSKA
MARCIN OSUCHOWSKI*

SOLIDOXIDE ZIRCON ELECTROLYTE USED TO HIGHTEMPERATURE FUEL CELL

In this article we describe synthesis ceramic oxygen compound which are used in high temperature fuel cell as electrolyte.

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

Receive results to prove if chemical compound such as: V_2O_5 , WO_3 and Y_2O_3 decrease conductivity of zirconium dioxide. The highest value of conductivity we to receive for 10% concentration of modification adding. Substances which get the highest conductivity increase in zirconium dioxide is Y_2O_3 .