

Structural and Transportation Properties of Strontium Titanate Composites with Ion Conductive Oxides

Author

Beata Bochentyn

Keywords

solid oxide fuel cell, anode, functional layer

Abstract

This paper has been written based on the author's doctoral dissertation "Structural and transportation properties of strontium and titanate composites with ion conductive oxides", prepared under the supervision of Prof. Dr. Hab. Eng. Bogusław Kusz at the Department of Solid State Physics of Gdańsk University of Technology. It reports the idea of the thesis and conclusions from the study.

Niobium doped strontium titanate ($\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$) composites with selected ion conductive oxides (yttrium oxide-stabilized zirconium oxide YSZ and cerium oxide CeO_2) were developed for the dissertation and their properties examined.. It was shown that $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ -YSZ composite as the anode in an oxide fuel cell leads to its improved performance compared to a cell with a single-phase $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ anode. Microscopic observation confirmed that $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ -YSZ composite as the functional layer between a $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ anode and YSZ electrolyte mitigates the problem of the composite anode's delamination from the electrolyte surface. It was also shown that an appropriate modification of the $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ -YSZ composite anode surface structure by infusing the process of hydrogen's electrochemical oxidation with a catalyst (e.g. with nickel) can lead to further improvement of the fuel cell performance.

DOI: 10.12736/issn.2300-3022.2016202

1. Introduction

Mixed ionic-electronic conductors (MIECs) can be used in such devices as batteries, chemical sensors, fuel cells, and in systems for electrosynthesis or separation of gases. Mixed ionic-electronic conductivity occurs in single-component ceramic materials as a consequence of their crystalline structure, as well as in composite materials, wherein one of the composite components is an electronically conductive phase, and the other is an ionic conductive phase. Development of composite materials is relatively easy, and the resulting product's properties can be readily controlled by its appropriate preparation and selection of its components phases. Due to these factors these materials have been intensively studied in recent years for a variety of applications, including solid oxide fuel cells (SOFCs) – efficient and environmentally friendly devices for converting the chemical energy of fuel and oxidant into electricity. Huge interest in the solid oxide fuel cells is a consequence of the constantly growing demand for electricity and heat, and thus the need to seek new methods of energy generation and/or processing as an alternative to the so-called conventional power generation. Among the many types of fuel cells, which convert chemical energy of fuel and oxidant directly into electricity, of special interest are intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC), that is cells

with a solid electrolyte operating in the medium temperature range (600–800°C). In Poland these cells are still in the research stage, but in Western Europe and the United States they are being increasingly implemented. The only by-products of their operation when supplied with pure hydrogen are water and heat. In turn, a possible process of the contaminating emissions from the process of internal reforming of a fuel other than hydrogen is fully controlled. In professional systems of power generators with SOFC cells the energy of the residual gases coming from an operating cell is used in a gas turbine coupled to an electro-generator, which increases the overall efficiency of the conversion of the substrates' energy into electricity in the system up to 60%. In addition, due to the possibility of additional waste heat utilization, combined heat and power (CHP) generation, the entire system's efficiency can increase up to 80% [1]. Therefore, fuel cells are commonly considered to be an environmentally friendly alternative sources of clean energy.

The greatest potential of SOFC applications is seen in the distributed generation, where they can be used as stationary power sources in hospitals, schools, public buildings and in individual households. They can also be installed at garbage dumps, sewage treatment plants, and farms, where they can be fuelled with the readily available, but often irretrievably wasted, biogas.

Moreover, the development and implementation of a technology of the effective extraction of shale gas, recently talked about so much, could provide yet another fuel for solid oxide fuel cells.

The scientific community's undying interest in solid oxide fuel cells contributes to the dynamic development of the SOFC technology. Every day the international scientific journals receive papers addressing the preparation, testing, and modelling of individual components or entire fuel cells. The research efforts focus mainly on the optimisation of materials and methods of their application, so as to accomplish the maximum power density while minimizing ohmic and activation losses in the cell. The experience so far has shown the anode's very significant impact on the reduction of the entire cell's operating time and cost. The currently commercially used anode material (i.e. nickel cermet Ni-YSZ), despite its undeniable advantages, has a number of disadvantages, that result in reduced life span of a cell based on it, and significantly hinder the use of any fuel other than pure hydrogen. It significantly limits oxide cells' suitability for distributed generation, where the primary fuel would be natural gas or biogas. The most promising alternative to Ni-YSZ are compounds with perovskite structure (e.g. SrTiO₃) which, when properly doped (e.g. with Y, Nb) feature high electronic conductivity at low oxygen partial pressures. The research team, of which the author is a member, showed that strontium titanate doped with 2 molar percent of niobium (SrTi_{0,98}Nb_{0,02}O_{3,δ} hereinafter abbreviated to STNb2) is a material that has the highest overall electrical conductivity of all compositions examined by the team [2]. It should be emphasized however that strontium titanate based compounds' ionic conductivity is very poor, and they are not always well matched in terms of their coefficient of thermal expansion with the electrolyte material. These material-related issues may be resolved by the application of composite materials consisting of an electronic conductive phase and an ionic conductive phase, which are designed to overcome the aforementioned limitations of an anode with the perovskite structure. The material of this type can be used in a cell as the anode and/or as the functional layer between the anode and the electrolyte.

Literature reports indicate that the performance of a IT-SOFC cell depends on the composition of its individual components [3–7] and is a complex function of many factors. For example, researchers point out to the particle size distribution [8–10], tendency to form the so-called three-phase boundary [3, 7], electrode porosity [2] and thickness [8, 11] as some factors which significantly affect the anode material quality and performance. Wilson et al. [12] in a study of the Ni-YSZ anode microstructure simulation emphasize that the system's tortuosity, phase adhesion and the existence of connections between phases are key factors contributing to the phenomenon of percolation in the electrode, and consequently on its performance. On the other hand, Dusastre and Kilner [13] highlight the superiority of electrode materials with mixed ion-electron conductivity over those with electron-only conductivity. Most of the above mentioned parameters determining the electrode performance and stability in a fuel cell can be controlled by suitable choice of the respective component's preparation conditions, such as cleanliness and fragmentation of substrates, grinding

method, synthesis conditions, or distribution of phases and pore forming agents. Furthermore, of key importance is the process of applying the cell's ready components. Often mentioned in the English language literature are methods such as pasting, screen printing, tape casting, magnetron sputtering, spray pyrolysis, tape calendaring, spraying, and vapour deposition [14–21]. All of these usually lead to random distribution of phases and pores in the formed layer. Accordingly, consideration of a material for possible use as a fuel cell component requires careful analysis of its structural and electrical properties. It is necessary to examine the material's parameters as well as to assess its interaction with other components of the already operated cell.

The aim of this author's doctoral thesis was to produce strontium titanate based ceramic composites with mixed ion-electron electrical conductivity, and to examine their properties. In this context particular emphasis was put on the potential use of these materials in oxide fuel cells as their anodes or functional layers between the electrolyte and anode in gradient cells. Similar subjects have been very scarcely addressed in scientific journals. The few published reports refer to interesting features of this type of composites, which has made this topic worthwhile.

2. Composite materials for SOFC solid oxide fuel cells

In SOFC cells composite materials are mainly used as electrodes. There are also a few reports in the literature of composite electrolytes developed to improve the mechanical properties as compared to single-phase electrolytes, including a better match in terms of thermal expansion coefficient with commonly used anode and cathode materials than that of yttrium oxide stabilized pure zirconium (YSZ). For example, Shiratori et al. [22] by mixing 60 molar percent of MgO (TEC: 13,9x10⁻⁶K⁻¹) and 40 molar percent of 3YSZ (TEC: 10,5-11,0x10⁻⁶K⁻¹) had obtained a composite material with TEC: 11,6x10⁻⁶K⁻¹, which is much closer to TEC of Ni-YSZ: 12,3x10⁻⁶K⁻¹. But it should be kept in mind that MgO is an insulator. Too large a share of the compound in a composite results in a drop in the composite electrolyte's electrical conductivity below 10⁻² [S_{cm}⁻¹], and thus excludes its use in a solid oxide fuel cell.

The most tested composite is the anode material of nickel cermet (Ni-YSZ), prepared from nickel oxide (NiO) and yttrium oxide stabilized zirconium oxide (YSZ). In use in a cell NiO is reduced to metallic nickel, which at 33% share in the composite volume provides a conductive path for electrons. On the other hand, the presence of YSZ in a composite introduces an ionic conductivity component and extends the three phase boundary (TPB). Moreover, the backbone of YSZ improves the match of the anode's and YSZ electrolyte's thermal expansion coefficients (TEC), and impedes the undesired agglomeration of nickel grains at temperatures above 500°C. Furthermore, nickel significantly increases the anode's catalytic activity due to the high efficiency of disruption of the hydrogen bonds in a H-H molecule and the hydrocarbon bonds in a C-H molecule [23].

Many composite materials are also offered for use as SOFC cathodes. It has been found that the use of a composite instead of an electron conductor can significantly improve the entire cell's



Fig. 1. Diagram of half-cell with gradient cathode on YSZ substrate [25]

performance. If to LSM, which conducts electrons only, ca. 50% by weight of an ionic conductor in the form of YSZ is added, a material will be produced with mixed conductivity and extensive surface for the electrochemical reduction of oxygen. As reported by Kenjo et al. [24], this may reduce the polarization resistance by as much as 25% of the value obtained for pure LSM. Another research of composites' applications in SOFC cells aims at the development of so-called gradient cells with graded phases making up the component, usually the cathode. As reported by Deseure et al. [4], this solution allows one to take advantage of the merits of each of the materials, while minimizing the risks associated with their possible mechanical mismatch. For example, in the configuration proposed by Hart et al. [25] on a substrate of YSZ electrolyte the following layers were applied in succession: LSM-YSZ (or CGO-LSM) composite, LSM, LSM-LSCO composite, and LSCO (Fig. 1).

This configuration was designed to improve the components' match in terms of their thermal expansion coefficient, the gradient cathode's ionic conductivity, and the catalytic activity of the cathode as a whole. As reported in [25], the authors had reduced the polarisation resistance for a cathode containing

LSM-CGO composite instead of LSM-YSZ, especially at lower temperatures (750–800°C), which is consistent with theoretical predictions. Moreover, it was observed [4, 25] that a cathode's performance increases with the degree of its gradation (e.g. more composite layers of the same materials but in different proportions). It should be noted however that despite promising experimental results the manufacturing process of a cell comprising a gradient cathode (or anode) is time consuming and difficult, which significantly increases the cell's cost.

Therefore, a compromise has to be searched for to combine the gradient solution's benefits, but at the same time minimize the cost of its manufacture. It should also be stressed that there is a significant disparity in the number of reports in the literature on the use of composite materials on the cathode side in relation to the studies of composite materials other than Ni-YSZ, which might be used as an anode. Consequently, it is a purpose of this study, consisting in the development and examination of a composite material based on SrTiO₃ perovskite, which could be used as the functional layer between an SrTiO₃ based anode and an electrolyte (Fig. 2), or as the anode itself and thus provide an alternative for the commercially used nickel cermets.

Donor-doped strontium titanate has many advantages, but there are also some constraints that make its use as the anode material for cells produced on an industrial scale difficult. Yttrium doping (Y, Sr) TiO₃ in the range of up to 10 molar percent significantly increases the material's overall electrical conductivity and improves its TEC match with YSZ electrolyte [27, 28]. However, only 7–8 molar percent doping produces a single-phase material [29]. Strontium titanate doping with lanthanum (La,Sr)TiO₃ and niobium Sr(Ti,Nb)O₃ also increase the overall electrical conductivity [30–33], but in the case of lanthanum it reduces the material's chemical stability [30]. In addition, all titanate based

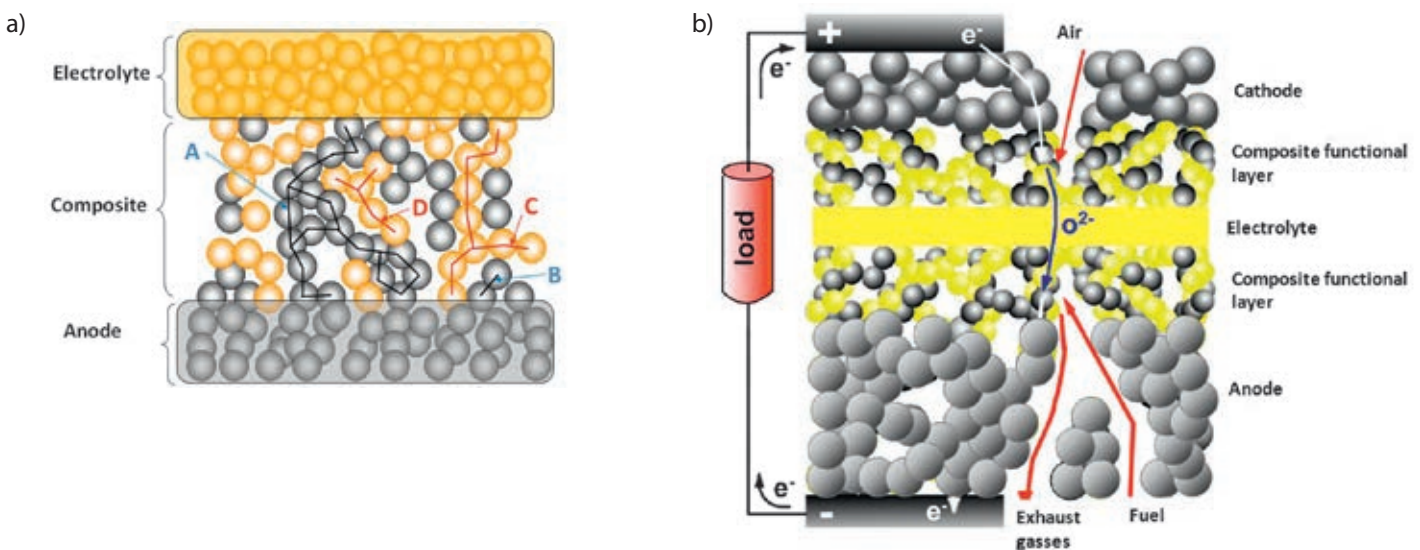


Fig. 2. Schematic diagram of SOFC cell layers:

(A) Composite as functional layer between electrolyte (light circles) and anode (dark circles). Broken lines designate potential paths for electrons (A, B) and oxygen ions (C, D) in the composite. Lines A and C represent the existing percolating path between electrolyte and anode (possible transport of charge carriers through composite), and B and D represent the absence of a percolating path for charge carriers between electrolyte and anode; (B) Composites as functional layers between electrodes and electrolyte (modified based on [26])

compounds have a very low ionic conductivity [28]. What's more, most of them have a very low resistance to mechanical stresses arising at the anode/electrolyte border in subsequent cycles of the cell's operation due to the expansion of the SrTiO₃ unit cell at lower oxygen partial pressures [34]. These problems should be resolved by the development of a composite comprising one of the said strontium titanate based compounds as the electronically conductive phase and another component with ionic conductivity. The ionic conductor role may assume, for instance, zirconium oxide stabilized with 8 molar percent of yttrium, or cerium oxide (CeO₂). Cerium oxide may also improve the catalytic activity of the electrochemical reactions at the anode due to the high mobility of oxygen in the structure of CeO₂, and the ability to easily store and release oxygen depending on the oxygen partial pressure at the electrode. The resulting composite material should therefore have the following characteristics:

- no chemical reaction between phases in the composite
- no reaction with the anode and the electrolyte materials, where the composite serves as the functional layer between these components
- good match in terms of thermal expansion coefficient (TEC) to the electrolyte or to the anode and electrolyte, where the composite serves as the functional layer between these components
- high ionic and electron conductivity
- stability under oxidation/reduction conditions
- extensive three phase border s for electrochemical oxidation of hydrogen.

The few reports in the literature on this subject indicate very interesting properties of such materials. It was shown in [34–37] that there are no reactions between a SrTiO₃ based electron conductor and YSZ ionic conductor even after the composite's annealing at 1500°C in air. The composite's thermal expansion coefficient better matches that of YSZ than a SrTiO₃ anode alone [34–35], and also a composite containing (Y,Sr)TiO₃ contracts very little in successive cycles of the redox process [38]. On the other hand, in the case of a composite with CeO₂ as the ion conductor, in addition to its very good adhesion to the electrolyte surface, it was observed that the presence of cerium prevents the strontium titanate particle's agglomeration [28], thereby providing better distribution of both phases in the composite's whole volume. Sun et al. also reported that cerium improves the stability of (Y,Sr)TiO₃ in various gas atmospheres [39]. However, a problem with this type of material is its TEC which is significantly different to that of YSZ electrolyte under the conditions of high temperature reduction in hydrogen [40], and diffusion of cerium into YSZ electrolyte [41].

The electron conductive phase in this study was strontium titanate doped with 2 molar percent of niobium. On the other hand, an ion conductor was YSZ. An important aim of the study was to determine the composite's optimal composition and the preparation conditions enabling the formation of a percolating path for charge carriers, which had not been yet reported with regard to a fuel cell. An additional effect of the study was to investigate the interactions between the composite's components in the cell operating conditions, which was an issue previously overlooked

in the literature reports, while it has a very significant impact on the stability and performance of a cell with this material.

3. Research methods and results

The study included the examination of strontium titanate composites doped with niobium (STNb2) with zirconium oxide stabilized by yttrium oxide (YSZ) selected in various weight (volume) ratios. The materials were prepared using a simple and reproducible method of mixing the powdered substrates in a ball mill, and then subjected to treatment at high temperatures (1200–1400°C) in a wide range of oxygen partial pressures (0.2–10⁻³¹ atm). In order to determine the optimal composite composition and the preparation conditions allowing one to obtain compounds characterized by electrical conductivity of at least 1 Scm⁻¹ as well as mechanical and chemical stability across a wide range of oxygen partial pressures, the resulting materials were subjected to structural and electrical examination.

The examination carried out by X-ray diffraction (XRD) showed that throughout the range of tested temperatures and oxygen partial pressures the components of STNb2-YSZ composite didn't interact in a way that would generate additional X-ray diffraction reflections in the original compound. The results are shown in Fig. 3.

On the basis of microscopic observation (Fig. 4) it was shown that the 70STNb2-30YSZ composite layer used as the anode in the solid oxide fuel cell was porous and had a uniform distribution of phases in the composite. This porosity is sufficient to enable the diffusion of fuel to the three-phase border region. In addition, the layer shows good adhesion to the YSZ electrolyte substrate. Also examined was the diffusion of elements between the composite layer and the YSZ substrate after the reduction in hydrogen at 1400C. The results are shown in Fig. 5.

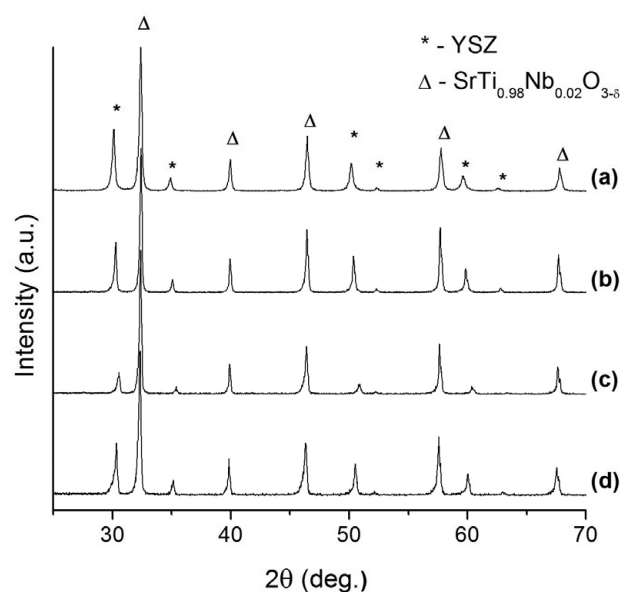


Fig. 3. Diffraction patterns of 70STNb2-30YSZ composite: (a) before heat treatment, (b) after reduction in hydrogen at 1300°C for 10 hrs, (c) after reduction in hydrogen at 1400°C for 10 hrs, (d) after sintering in air at 1400°C for 3 hrs and after reduction in hydrogen at 1400°C for 10 hrs [42]

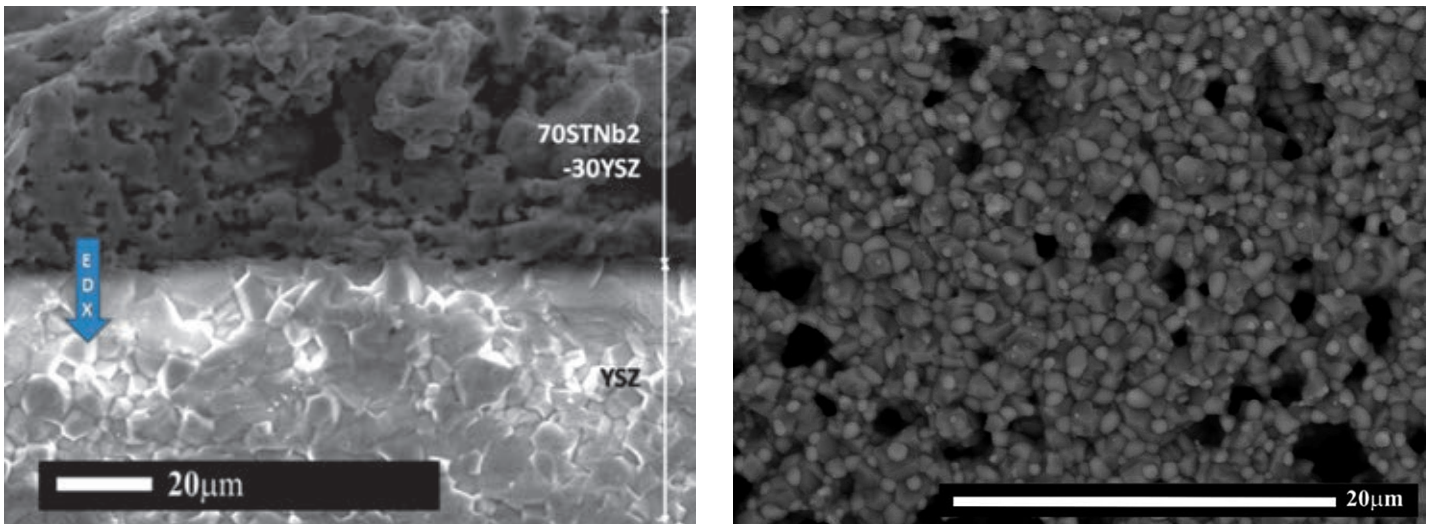


Fig. 4. SEM images of a) fracture, and b) surface of half-cell with anode of 70STNb2-30YSZ composite layer, obtained from secondary electrons (SE) detector [42]

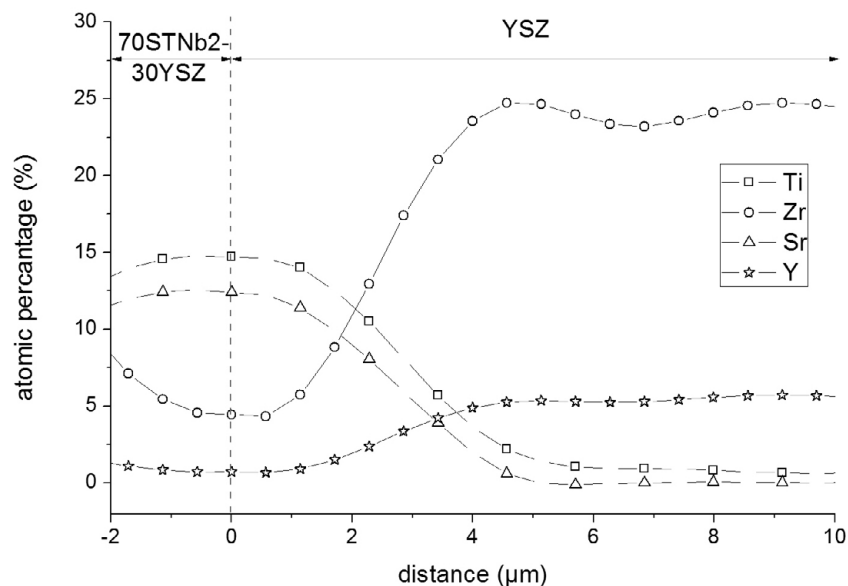


Fig. 5. Distribution of elements in the vicinity of the interface between 70STNb2-30YSZ composite anode and YSZ electrolyte. The scanning area is marked by an arrow in Fig. 4. [42]

The EDX analysis confirmed the diffusion of strontium and titanium to a depth of several micrometers to the YSZ electrolyte layer, and of yttrium and zirconium to a depth of several micrometers to the composite layer. The observed process of diffusion between the cell components suggests that the same phenomenon occurs between the grains of the phases in the composite itself. This is undesirable, particularly with regard to the diffusion of elements into the YSZ grains, because it results in the creation of phases characterized by decreased ionic conductivity. This phenomenon will be particularly dangerous in the case of a thin electrolyte (a dozen or so micrometers thick), as the reduction of the electrolyte's ionic conductivity at the expense of the introduction of electronic conductivity at a depth of a few micrometers will lead to a decrease in the fuel cell power density.

In order to assess the suitability of the developed composites for solid oxide fuel cells, an analysis was conducted of the electrical parameters of cells with the anodes made of composite materials and set on 0.8 mm thick YSZ substrate. The impedance spectroscopy method was used to separate processes with different time constants occurring in the fuel cell. The results are shown in Fig. 6. It was shown that the use of 70STNb2-30YSZ composite as the anode leads to a twofold increase in the cell power density, and almost twofold decrease in the polarisation resistance's low-frequency component as compared to a cell with a single-phase STNb2 anode. This is associated with extension of the three-phase border for the electrochemical oxidation of hydrogen at the anode through the introduction of an ion-conductive component (YSZ) to the anode material.

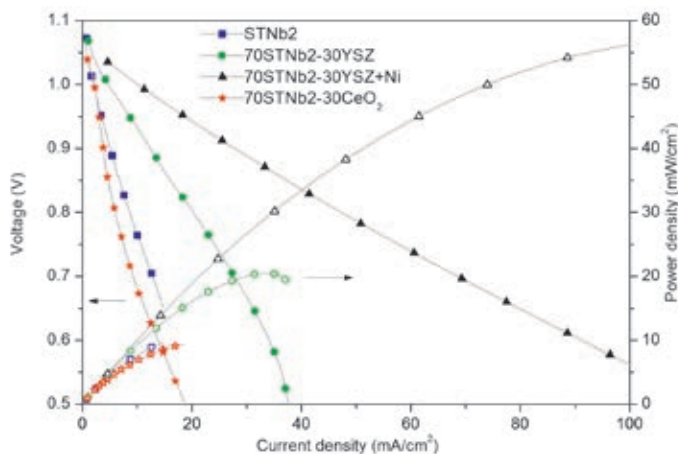


Fig. 6a. Current-voltage characteristics and power density plots of cells with various anodes measured at 800°C in 97% H_2 :3% H_2O atmosphere

No similar effect was observed in the composites with cerium oxide (70STNb2-30CeO₂).

Modification of the resulting composite compounds' properties was also tested in order to improve the electrical parameters of a cell with this type of anode. It was shown that the introduction to the 70STNb2-30YSZ stoichiometric composite matrix of only 1 weight percent of nickel, which is a known catalytically active material, increases the cell power density three times compared to a cell with 70STNb2-30YSZ anode, and reduces the polarisation resistance's low-frequency component by more than an order of magnitude (samples marked "70STNb2-30YSZ+Ni" in Fig. 6).

4. Conclusions

Based on the research conducted in the framework of the doctoral thesis it can be concluded that 70STNb2-30YSZ composite has the structural and transport properties required for anode, or primarily for the functional layer between anode and electrolyte, in a solid oxide fuel cell. The use of the composite as anode material significantly increases the cell's power density, and reduces its polarisation resistance by several times compared to a cell with a single-phase STNb2 anode. It was also found that it is necessary to employ other fuel cell preparation methods, which would allow one to avoid the joint high temperature (> 1300°C) reduction in the electrolyte and the therein set anode. For example, the cell configuration's modification to the so-called anode supported SOFC (AS-SOFC) enables the use of a low-temperature method of thin electrolyte application (e.g. spray pyrolysis). In this way the electrolyte material is applied to an initially reduced anode substrate without the need to jointly reduce the two components. This technological approach should minimize the undesirable effect of diffusion of elements between the anode and the electrolyte. Another way to limit the diffusion of strontium to the electrolyte layer can be the use of a composite comprising strontium titanate with strontium deficiency, but the benefits of such a solution may be visible only in a thin-film electrolyte. In order to further improve the cell's electrical parameters, it is necessary to

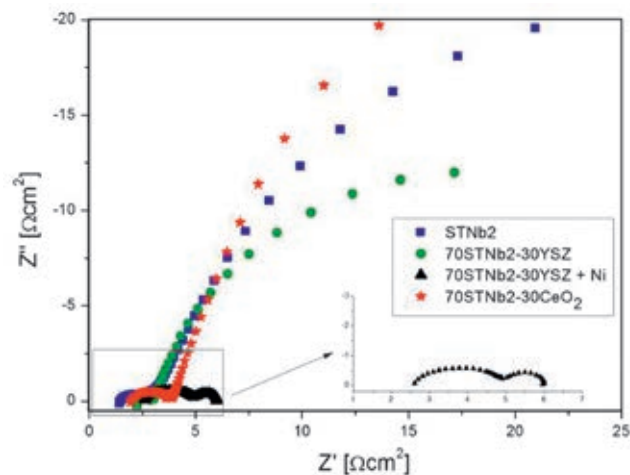


Fig. 6b. Impedance spectra of cells with various anodes measured at 800°C at OCV in 97% H_2 :3% H_2O atmosphere

impregnate the anode layer with catalytically active compounds for the electrochemical oxidation of hydrogen. It was demonstrated that with a slight addition of nickel the electrical characteristics of a cell with an anode of 70STNb2-30YSZ composite are comparable with those of a cell with the commercially used Ni-YSZ anode.

The results of the research conducted within the framework of the doctoral thesis made it possible to propose a new, cheap and easy to manufacture material for an anode or the functional layer between an STNb2 anode and YSZ electrolyte, which may be an alternative to nickel cermet burdened with numerous limitations. The use of new materials can contribute to the solid oxide fuel cell technology's large-scale dissemination, including distributed generation in cells fuelled with biogas or hydrocarbons. Moreover, the dissertation complements the existing state of knowledge about the structural and transportation properties of strontium titanate based composites, and verifies the suitability of selected percolation theory models for describing the mechanisms of electrical conductivity in these materials.

REFERENCES

1. J. Junxi et al., Performance comparison of three solid oxide fuel cell power systems, *International Journal of Energy Research* 2013, No. 37, pp. 1821–1830.
2. J. Karczewski et al. Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO₃, *Journal of Electroceramics*, No. 24, 2010, pp. 326–330.
3. P. Costamagna, P. Costa, V. Antonucci, Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes, *Electrochimica Acta*, No. 43, 1998, pp. 375–394.
4. J. Deseure et al., Theoretical optimisation of a SOFC composite cathode, *Electrochimica Acta*, No. 50, 2005, pp. 2037–2046.
5. L.C.R. Schneider et al., Percolation effects in functionally graded SOFC electrodes, *Electrochimica Acta*, No. 52, 2007, pp. 3190–3198.
6. S. Sunde, Calculation of Conductivity and Polarization Resistance of Composite SOFC Electrodes from Random Resistor Networks, *Journal of the Electrochemical Society*, No. 142, 1995, L50–L52.

7. A.S. Martinez, J. Brouwer, Percolation modeling investigation of TPB formation in a solid oxide fuel cell electrode–electrolyte interface, *Electrochimica Acta*, No. 53, 2008, pp. 3597–3609.
8. K. Sasaki et al., Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors – Cathodic polarization and ohmic resistance, *Journal of the Electrochemical Society*, No. 143, 1996, pp. 530–543.
9. 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.
10. M.J.L. Ostergard et al., Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition, *Electrochimica Acta*, No. 40, 1995, pp. 1971–1981.
11. M. Juhl et al., Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes, *Journal of Power Sources*, No. 61, 1996, pp. 173–181.
12. J.R. Wilson et al., Three Dimensional Reconstruction of a Solid Oxide Fuel Cell Anode, *Nature Materials*, 2006, pp. 541–544.
13. V. Dusastre, J.A. Kilner, Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, *Solid State Ionics*, No. 126, 1996, pp. 163–174.
14. F. Tietz, H.-P. Buchkremer, D. Stover, Components manufacturing for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, No. 152/153, 2002, pp. 373–381.
15. 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*, No. 27, 2007, pp. 673–678.
16. C.-J. Li, C.-X. Li, M. Wang, Effect of Spray Parameters on the Electrical Conductivity of Plasma-Sprayed $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ coating for the cathode of SOFCs, *Surface & Coatings Technology*, No. 198, 2005, pp. 278–282.
17. X. Ge et al., Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, No. 159, 2006, pp. 1048–1050.
18. R. Zheng, A study of Ni + 8YSZ/8YSZ/ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ ITSOFC fabricated by atmospheric plasma spraying, *Journal of Power Sources*, No. 140, 2004, pp. 217–225.
19. V.E.J. van Dielen, J. Schoonman, Thin film techniques for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*, No. 57, 1991, pp. 141–145.
20. H.B. Wang et al., Aerosol-assisted MOCVD deposition of YDC thin films on (NiO + YDC) substrates, *Materials Research Bulletin*, No. 35, 2000, pp. 2363–2370.
21. G. Meng, Application of novel aerosol-assisted chemical vapor deposition techniques for SOFC thin films, *Solid State Ionics*, No. 175, 2004, pp. 29–34.
22. Y. Shiratori et al., YSZ-MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components, *Solid State Ionics*, No. 164, 2003, pp. 27–33.
23. M. Mogensen, Composite Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Similar Solid State Devices, *Journal of Electroceramics*, No. 5, 2000, pp. 141–152.
24. T. Kenjo, Nishiya M., LaMnO_3 air cathodes containing ZrO_2 electrolyte for high temperature Solid Oxide Fuel Cell, *Solid State Ionics*, No. 57, 1992, pp. 295–302.
25. N.T. Hart, Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, No. 106, 2002, pp. 42–50.
26. D. Chen, Combined micro-scale and macro-scale modeling of the composite electrode of a solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 2010, No. 195, pp. 6598–6610.
27. H. Kurokawa, Y-doped SrTiO_3 based sulfur tolerant anode for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal Power Sources*, No. 164, 2007, pp. 510–518.
28. J. Karczewski et al., Electrical properties of $\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{Ti}_{0.92}\text{Nb}_{0.08}\text{O}_3$ after reduction in different reducing conditions, *Journal of Alloys and Compounds*, No. 473, 2009, pp. 496–499.
29. X. Huang, Effect of fabrication parameters on the electrical conductivity of $\text{Y}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ for anode materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, No. 67, 2006, pp. 2609–2613.
30. S. Hashimoto, Conductivity and expansion at high temperature in $\text{Sr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{TiO}_{3-\delta}$ prepared under reducing atmosphere, *Journal of Electroceramics*, No. 16, 2006, pp. 103–107.
31. P. Blennow, Defect and electrical transport properties of Nb-doped SrTiO_3 , *Solid State Ionics*, No. 179, 2008, pp. 2047–205.
32. P. Blennow, Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped SrTiO_3 , *Solid State Ionics*, No. 180, 2009, pp. 63–70.
33. F. Horikiri, N. Iizawa, L.Q. Han, Defect equilibrium and electron transport in the bulk of single crystal $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x = 0.01, 0.001, 0.0002$), *Solid State Ionics* 2008, No. 179, pp. 2335–2344.
34. K. Ahn et al., A support layer for solid oxide fuel cells, *Ceramics International*, No. 33, 2007, pp. 1065–1070.
35. H. He, Characterization of YSZ-YST composites for SOFC anodes, *Solid State Ionics*, No. 175, 2004, pp. 171–176.
36. M.D. Gross et al., Redox stability of $\text{SrNb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ -YSZ for use in SOFC anodes, *Journal of The Electrochemical Society*, No. 156 (4), 2009, B540-B545.
37. Q. Ma et al., Y-substituted SrTiO_3 -YSZ composites as anode materials for solid oxide fuel cells: Interaction between SYT and YSZ, *Journal of Power Sources* 2010, No. 195, pp. 1920–1925.
38. Q. Fu et al., An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, No. 171, 2007, pp. 663–669.
39. X. Sun et al., Evaluation of $\text{Sr}_{0.88}\text{Y}_{0.08}\text{TiO}_3$ - CeO_2 as composite anode for solid oxide fuel cells running on CH_4 fuel, *Journal of Power Sources*, No. 187, 2009, pp. 85–89.
40. S. Koutcheiko et al., Effect of ceria on properties of yttrium-doped strontium titanate ceramics, *Ceramics International*, No. 32, 2006, pp. 67–72.
41. G. Kim et al., SOFC anodes based on LST-YSZ composites and on $\text{Y}_{0.04}\text{Ce}_{0.48}\text{ZrM}_{0.48}\text{O}_2$, *Journal of The Electrochemical Society*, No. 155 (4), 2008, B360-B366.
42. Bochentyn B. et al., Interactions between components of $\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ -YSZ and $\text{SrTi}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{3-\delta}$ - CeO_2 composites, *Physica Status Solidi A*, No. 210, 2013, pp. 538–545.

Beata Bochentyn

e-mail: kbiel@utp.edu.pl

Gdańsk University of Technology

e-mail: bbochentyn@mif.pg.gda.pl

She graduated from the Faculty of Applied Physics and Mathematics at the Gdańsk University of Technology (2009). In 2013 she defended the Ph.D. Thesis at her home faculty. She works as an Assistant Professor in the Department of Solid State Physics (GUT). Her main area of interest is a synthesis of mixed ion-electron conducting nanoceramics, as well as in an investigation of their structural, mechanical, electrical and catalytic properties, mainly for use in solid oxide fuel cells and thermoelectric devices.

This is a supporting translation of the original text published in this issue of "Acta Energetica" on pages 20–27. When referring to the article please refer to the original text.

PL

Właściwości strukturalne i transportowe kompozytów tytanianu strontu z tlenkami przewodzącymi jonowo

Autor

Beata Bochentyn

Słowa kluczowe

tlenkowe ogniwa paliwowe, anoda, warstwa funkcjonalna

Streszczenie

Artykuł napisano na podstawie rozprawy doktorskiej autorki pt. „Właściwości strukturalne i transportowe kompozytów tytanianu strontu z tlenkami przewodzącymi jonowo”, przygotowaną pod nadzorem prof. dr. hab. inż. Bogusława Kusza w Katedrze Fizyki Ciała Stałego Politechniki Gdańskiej. Prezentuje on ideę pracy doktorskiej oraz wnioski wynikające z przeprowadzonych badań. W pracy doktorskiej wytworzono i zbadano właściwości kompozytów tytanianu strontu domieszkowanego niobem ($\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$) z wybranymi tlenkami przewodzącymi jonowo (tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru – YSZ, tlenek ceru – CeO_2). Wykazano, że zastosowanie kompozytu $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ -YSZ jako anody prowadzi do poprawy parametrów pracy tlenkowego ogniwa paliwowego w stosunku do ogniwa z anodą 1-fazową $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$. Obserwacje mikroskopowe potwierdziły, że zastosowanie kompozytu $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ -YSZ jako warstwy funkcjonalnej między anodą $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ i elektrolitem YSZ ogranicza problem delaminacji anody kompozytowej z powierzchni elektrolitu. Wykazano również, że odpowiednia modyfikacja struktury powierzchniowej anody kompozytowej $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_3$ -YSZ poprzez nasączenie katalizatorami procesu elektrochemicznego utleniania wodoru (np. niklem) może prowadzić do dalszej poprawy parametrów pracy ogniwa paliwowego.

1. Wstęp

Materiały charakteryzujące się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym (ang. *Mixed Ionic – Electronic Conductors* – MIECs) mogą zostać zastosowane w takich urządzeniach 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 służących do konwersji energii chemicznej utleniacza i paliwa na energię elektryczną. 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 reszkowych 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 80% [1]. 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 bezoprotownie 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 niklowy, 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 mogłyby 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 niniejszego artykułu, 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 [3–7] 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 [8–10], tendencję do tworzenia tzw. granicy trzech faz [3, 7], porowatość [2] czy grubość elektrody [8, 11]. Wilson i wsp. [12] 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 [13] 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 angielskiej literaturze przedmiotu często pojawiają się takie metody jak osadzanie substratów w postaci pasty (ang. *paste*), sitodruk (ang. *screen printing*), odlewanie folii ceramicznych (ang. *tape casting*), rozpylanie magnetronowe (ang. *magnetron sputtering*), piroliza aerozolu (ang. *spray pyrolysis*), sprasowywanie folii ceramicznych (ang. *tape calendaring*), natryskiwanie (ang. *spraying*) oraz osadzanie z fazy gazowej (ang. *vapour deposition*) [14–21]. 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 pracy doktorskiej autorki było wytworzenie i zbadanie właściwości ceramicznych kompozytów na bazie tytanianu strontu, charakteryzujących się mieszanym przewodnictwem jonowo-elektronowym. Szczególny nacisk w ramach prowadzonych badań został położony 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 uczyniło podjęcie niniejszej tematyki zasadnym.



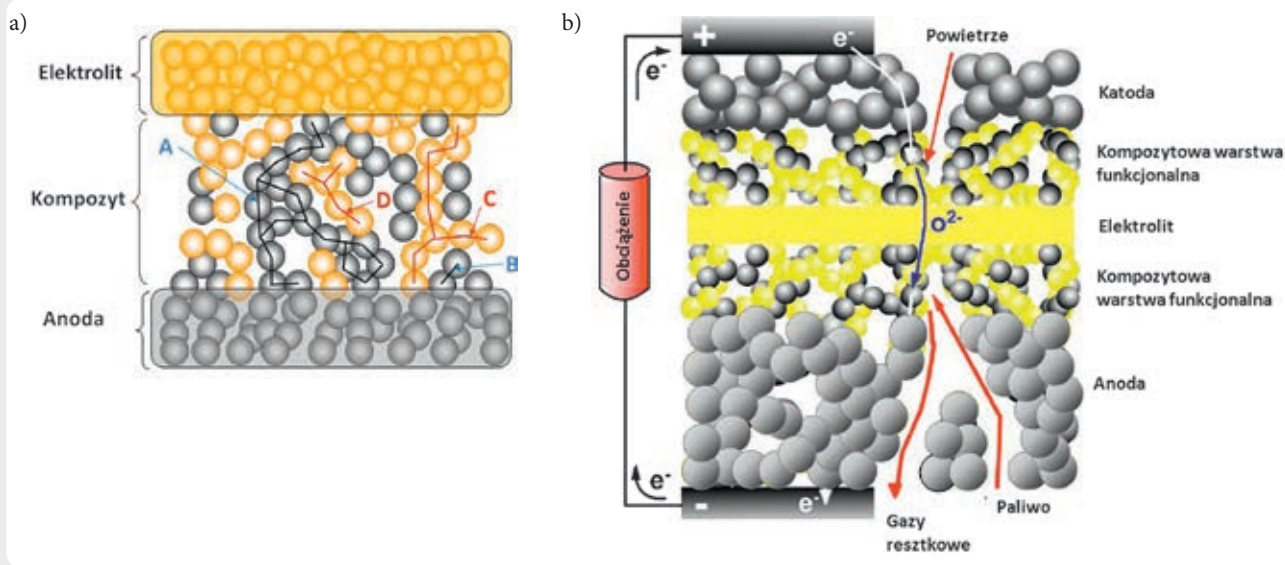
Rys. 1. Schemat półogniwa przedstawiający układ gradientowej katody na podłożu YSZ [25]

2. 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 1-fazowych, 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 wsp. [22] dzięki zmieszanemu 60% moliowym MgO (TEC: $13,9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) oraz 40% moliowym 3YSZ (TEC: $10,5\text{--}11,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) 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 $10^{-2} \text{[Scm}^{-1}\text{]}$, a tym samym wyklucza jego zastosowanie w tlenkowych ogniwach paliwowych. Najczęściej badanym kompozytem jest stosowany jako anoda cermet niklowy (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 szkielec 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 [23]. Wiele 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. 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 wsp. [24] 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 wsp. [4], 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 wsp. [25] na podłożu z elektrolitu YSZ nanoszone kolejno warstwy: kompozyt LSM-YSZ (lub LSM-CGO), LSM, kompozyt LSM-LSCO oraz LSCO (rys. 1).

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 [25], mniejszą rezystancję polaryzacyjną uzyskali dla katody zawierającej kompozyt LSM-CGO zamiast LSM-YSZ, zwłaszcza w temperaturach niższych ($750\text{--}800^\circ\text{C}$), co jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi. Co więcej, zaobserwowano [4, 25], 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 produkcji 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. 2) lub też jako sama anoda i w ten sposób stanowić alternatywę dla komercyjnie stosowanych cermetów niklowych.



Rys. 2. 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 [26])

Domieszkowany donorowo tytanian strontu posiada wiele zalet, jednak istniejące również ograniczenia utrudniają wdrożenie tego materiału jako anody dla ogniw produkowanych w skali przemysłowej. 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 [27, 28]. Jednakże tylko domieszkowanie w zakresie 7–8% molowych pozwala otrzymać materiał 1-fazowy [29]. Domieszkowanie tytanianu strontu lantanem (La,Sr)TiO₃ oraz niobem Sr(Ti,Nb)O₃ również podnosi całkowitą przewodność elektryczną [30–33], jednak w przypadku lantanu zmniejsza stabilność chemiczną materiału [30]. Ponadto wszystkie związki na bazie tytanianu mają bardzo niską przewodność jonową [28]. Co więcej, większość z nich jest mało odporna na mechaniczne naprężenia powstające na granicy anoda/elektrolit w kolejnych cyklach pracy ogniw ze względu na rozszerzanie się komórki elementarnej SrTiO₃ w zakresie niskich ciśnień parcyjnych tlenu [34]. Rozwiązaniem tych problemów powinno być utworzenie kompozytu zawierającego jeden z 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

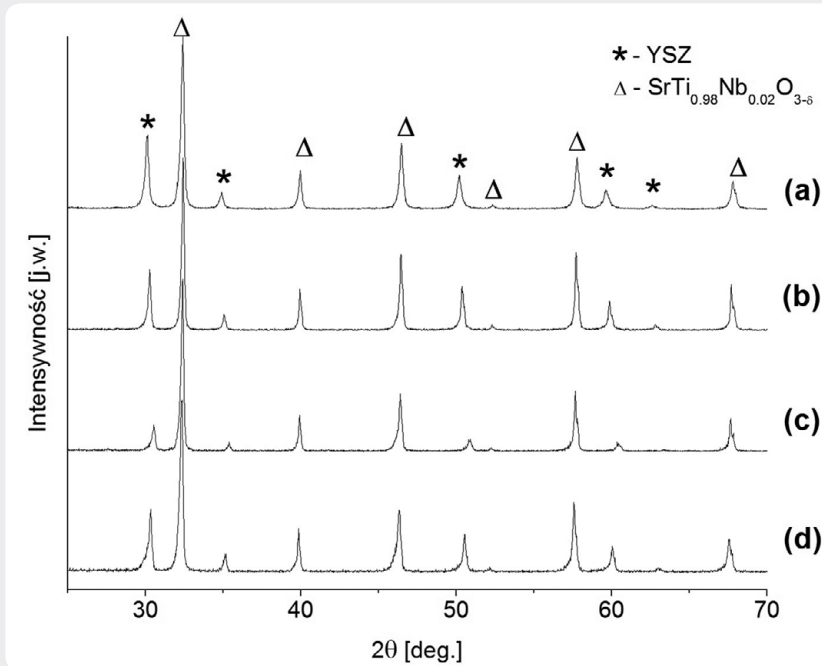
- brak reakcji z materiałem anody i elektrolitu, jeśli kompozyt byłby zastosowany jako warstwa funkcjonalna między tymi komponentami
- dobre dopasowanie pod względem współczynnika rozszerzalności termicznej (TEC) do elektrolitu lub do anody i elektrolitu, jeśli kompozyt miałby być zastosowany jako warstwa 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. W pracach [34–37] 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 [34–35], a ponadto w przypadku kompozytów zawierających (Y,Sr)TiO₃ zachodzi tylko bardzo niewielki skurcz materiału w kolejnych cyklach procesu redoks [38]. Z kolei w przypadku kompozytów, w których CeO₂ występuje jako składnik przewodzący jonowo, oprócz bardzo dobrego przylegania kompozytu do powierzchni elektrolitu zaobserwowano, że obecność ceru zapobiega aglomeracji ziaren tytanianu strontu [28], zapewniając tym samym lepszą dystrybucję obu faz w całej objętości kompozytu. Sun i wsp. donoszą również, że cer poprawia stabilność (Y,Sr)TiO₃ w różnych atmosferach gazowych [39]. Jednakże problemem w tego typu materiałach jest znaczna różnica współczynnika TEC w stosunku do elektrolitu YSZ w warunkach procesu wysokotemperaturowej redukcji w wodorze [40] oraz

dyfuzja ceru do wnętrza elektrolitu YSZ [41]. W opisywanej pracy doktorskiej jako fazę przewodzącą elektronowo zastosowano tytanian strontu domieszkowany w 2% molowych niobem. Z kolei jako składnik przewodzący jonowo wykorzystano m.in. 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 ogniw, co było zagadnieniem dotychczas pomijanym w doniesieniach literaturowych, a co bardzo istotnie wpływa na stabilność i wydajność wykorzystującego ten materiał ogniw.

3. Metody i wyniki badań

W pracy doktorskiej przeprowadzono m.in. badania kompozytów tytanianu strontu domieszkowanego niobem (STNb2) z tlenkiem cyrkonu stabilizowanym tlenkiem itru (YSZ) dobranym 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). W celu określenia optymalnych składów kompozytów oraz warunków, umożliwiających otrzymanie związków charakteryzujących się przewodnością elektryczną równą co najmniej 1 Scm⁻¹ oraz stabilnością mechaniczną i chemiczną w szerokim zakresie ciśnień parcyjnych, przeprowadzono badania strukturalne i elektryczne wytworzonych materiałów. Badania przeprowadzone metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykazały,



Rys. 3. Widma dyfrakcyjne 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. [42]

że składniki kompozytów STNb2-YSZ w całym zakresie badanych temperatur i ciśnieniu parcyjnych tlenu nie wchodzi z sobą w reakcje, które skutkowałyby powstaniem dodatkowych refleksów w dyfraktogramie rentgenowskim wyjściowego związku. Wyniki zaprezentowano na rys. 3.

Na podstawie obserwacji mikroskopowych (rys. 4) udowodniono, że warstwa kompozytu 70STNb2-30YSZ zastosowanego jako anoda w tlenkowym ogniwie paliwowym jest porowata i charakteryzuje się równomierną dystrybucją faz w kompozycie. Porowatość ta jest wystarczająca, by umożliwić dyfuzję paliwa do obszaru granicy trzech faz. Ponadto warstwa wykazuje

dobrą adhezję do podłoża elektrolitowego YSZ.

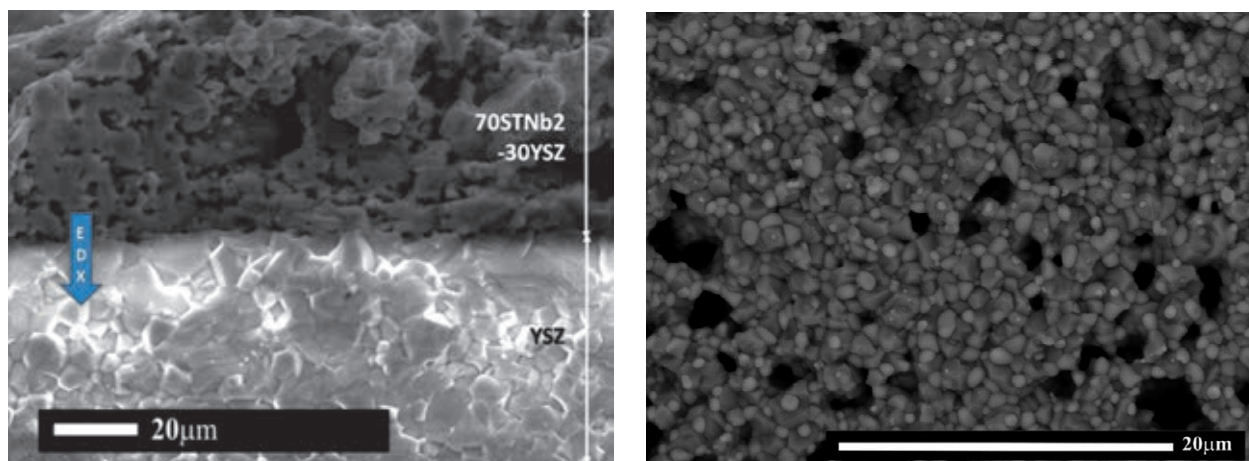
Przeprowadzono również badania dyfuzji pierwiastków między warstwą kompozytu a podłożem YSZ po redukcji w wodorze w temperaturze 1400°C. Wyniki zaprezentowano na rys. 5.

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. Zaobserwowany proces dyfuzji między komponentami ogniwa pozwala przypuszczać, że analogiczne zjawisko występuje między zianami faz w samym kompozycie. Jest to efekt niepożądany, zwłaszcza jeśli chodzi

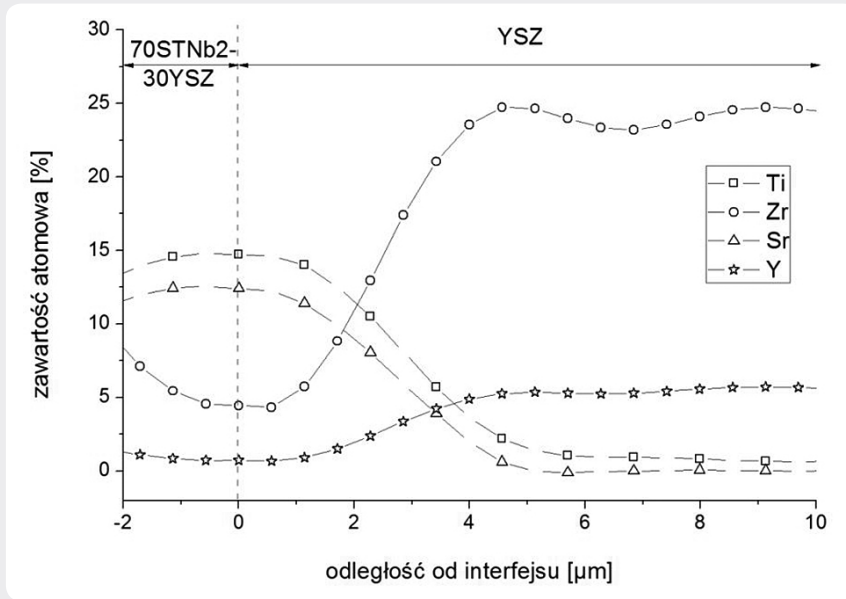
o dyfuzję pierwiastków do ziaren YSZ, ponieważ skutkuje on powstaniem faz charakteryzujących się obniżoną przewodnością jonową. Zjawisko to będzie szczególnie niebezpieczne w przypadku cienkich elektrolitów (kilkanaście mikrometrów grubości), ponieważ obniżenie przewodnictwa jonowego elektrolitu kosztem wprowadzenia przewodnictwa elektronowego na głębokości kilku mikrometrów będzie skutkowało spadkiem gęstości mocy pracującego ogniwa paliwowego.

W celu oceny przydatności wytworzonych kompozytów w tlenkowych ogniwach paliwowych przeprowadzono analizę parametrów elektrycznych pracujących ogniw, w których materiały kompozytowe zostały zastosowane jako anoda osadzona na podłożu YSZ o grubości 0,8 mm. Metoda spektroskopii impedancyjnej posłużyła do rozdzielenia procesów o różnych stałych czasowych zachodzących w ogniwie paliwowym. Wyniki przedstawiono na rys. 6. 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 1-fazową 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 (70STNb2-30CeO₂).

Przeprowadzono również próby modyfikacji właściwości wytworzonych związków kompozytowych, mające na celu poprawę parametrów elektrycznych ogniwa pracującego z tego typu anodą. Wykazano, 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 (próbki oznaczone jako „70STNb2-30YSZ+Ni” na rys. 6).



Rys. 4. Obrazy SEM: a) przelomu oraz b) powierzchni półogniwa z warstwą kompozytu 70STNb2-30YSZ jako anodą uzyskane za pomocą detektora elektronów wtórnych (SE) [42]



Rys. 5. Dystrybucja pierwiastków w sąsiedztwie interfejsu między anodą kompozytową 70STNb2-30YSZ a elektrolitem YSZ. Obszar skanowania został zaznaczony za pomocą strzałki na rys. 4 [42]

4. Wnioski

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 1-fazową STNb2. Stwierdzono również, że konieczne jest zastosowanie innych metod preparatyki ogniwa paliwowego, które pozwoliłyby uniknąć wspólnej wysokotemperaturowej (>1300°C) 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

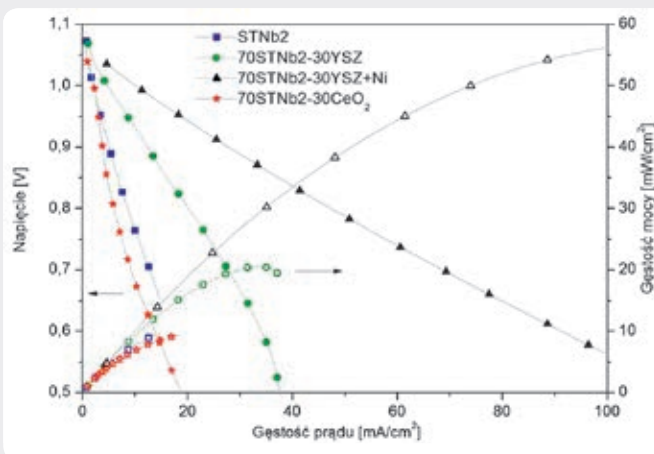
jest zastosowanie jednej z niskotemperaturowych metod osadzania cienkich elektrolitów (np. piroliza aerozolowa). W ten sposób materiał elektrolitu osadzany jest na pierwotnie zredukowanym podłożu anodowym bez konieczności wspólnej redukcji obu komponentów. Takie podejście technologiczne powinno zminimalizować 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.

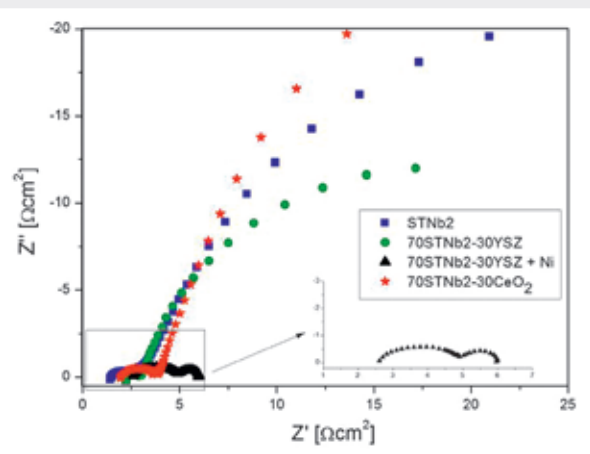
Wyniki badań przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej umożliwiły zaproponowanie nowego, taniego i łatwego w produkcji związku na anodę lub warstwę funkcjonalną między anodą STNb2 a elektrolitem YSZ, który może stanowić alternatywę dla obciążonego licznymi ograniczeniami cermetu niklowego. Zastosowanie nowych materiałów może się przyczynić do upowszechnienia technologii tlenkowych ogniwi paliwowych na szeroką skalę, w tym w energetyce rozproszonej wykorzystującej biogaz lub paliwa węglowodorowe do zasilania ogniwa. Ponadto cytowana 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.

Bibliografia

1. Junxi J. i in., Performance comparison of three solid oxide fuel cell power systems, *International Journal of Energy Research* 2013, nr 37, s. 1821–1830.
2. Karczewski J. i in. Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO₃, *Journal of Electroceramics* 2010, nr 24, s. 326–330.
3. Costamagna P., Costa P., Antonucci V., Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes, *Electrochimica Acta* 1998, nr 43, s. 375–394.
4. Deseure J., Bultel Y., Dessemond L., Siebert E., Theoretical optimisation of a SOFC composite cathode, *Electrochimica Acta* 2005, nr 50, s. 2037–2046
5. Schneider L.C.R. i in., Percolation effects in functionally graded SOFC electrodes, *Electrochimica Acta* 2007, nr 52, s. 3190–3198.
6. Sunde S., Calculation of Conductivity and Polarization Resistance of Composite SOFC Electrodes from Random Resistor Networks, *Journal of the Electrochemical Society* 1995, nr 142, L50–L52.
7. Martinez A.S., Brouwer J., Percolation modeling investigation of TPB formation in a solid oxide fuel cell electrode-electrolyte



Rys. 6a. Charakterystyki prądowo-napięciowe oraz wykresy gęstości mocy ogniwa z różnymi anodami zmierzone w temperaturze 800°C w atmosferze 97%H₂:3%H₂O



Rys. 6b. Widma impedancyjne ogniwa z różnymi anodami zmierzone w temperaturze 800°C przy OCV w atmosferze 97%H₂:3%H₂O

- interface, *Electrochimica Acta* 2008, nr 53, s. 3597–3609.
8. Sasaki K. i in., Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors – Cathodic polarization and ohmic resistance, *Journal of the Electrochemical Society* 1996, nr 143, s. 530–543.
 9. Heuveln F.H. van, Vanberkel F.P.F., Huijsmans I.P.P., High Temperature Electrochemical Behavior of Fast Ion and Mixed Conductors, Proceedings of the 14th Riso International Symposium on Material Science, 1993, s. 53.
 10. Ostergard M.J.L. i in., Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition, *Electrochimica Acta* 1995, nr 40, s. 1971–1981.
 11. Juhl M. i in., Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes, *Journal of Power Sources* 1996, nr 61, s. 173–181.
 12. Wilson J.R. i in., Three Dimensional Reconstruction of a Solid Oxide Fuel Cell Anode, *Nature Materials*, 2006, s. 541–544.
 13. Dusastre V., Kilner J.A., Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications, *Solid State Ionics* 1996, nr 126, s. 163–174.
 14. Tietz F., Buchkremer H.-P., Stover D., Components manufacturing for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 2002, nr 152/153, s. 373–381.
 15. Savignat S.B., Chiron M., Barthet C., Tape casting of new electrolyte and anode materials for SOFCs operated at intermediate temperature, *Journal of the European Ceramic Society* 2007, nr 27, s. 673–678.
 16. Li C.-J., Li C.-X., Wang M., Effect of Spray Parameters on the Electrical Conductivity of Plasma-Sprayed $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ coating for the cathode of SOFCs, *Surface & Coatings Technology* 2005, nr 198, s. 278–282.
 17. Ge X. i in., Screen-printed thin YSZ films used as electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 2006, nr 159, s. 1048–1050.
 18. Zheng R., A study of Ni + 8YSZ/8YSZ/ $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ ITSOFC fabricated by atmospheric plasma spraying, *Journal of Power Sources* 2004, nr 140, s. 217–225.
 19. Dierten V.E.J. van, Schoonman J., Thin film techniques for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 1991, nr 57, s. 141–145.
 20. Wang H.B. i in., Aerosol-assisted MOCVD deposition of YDC thin films on (NiO + YDC) substrates, *Materials Research Bulletin* 2000, nr 35, s. 2363–2370.
 21. Meng G., Application of novel aerosol-assisted chemical vapor deposition techniques for SOFC thin films, *Solid State Ionics* 2004, nr 175, s. 29–34.
 22. Shiratori Y. i in., YSZ-MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components, *Solid State Ionics* 2003, nr 164, s. 27–33.
 23. Mogensen M., Composite Electrodes in Solid Oxide Fuel Cells and Similar Solid State Devices, *Journal of Electroceramics* 2000, nr 5, s. 141–152.
 24. Kenjo T., Nishiyama M., $LaMnO_3$ air cathodes containing ZrO_2 electrolyte for high temperature Solid Oxide Fuel Cell, *Solid State Ionics* 1992, nr 57, s. 295–302.
 25. Hart N.T., Functionally graded composite cathodes for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 2002, nr 106, s. 42–50.
 26. Chen D., Combined micro-scale and macro-scale modeling of the composite electrode of a solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources* 2010, nr 195, s. 6598–6610.
 27. Kurokawa H., Y-doped $SrTiO_3$ based sulfur tolerant anode for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Power Sources* 2007, nr 164, s. 510–518.
 28. Karczewski J. i in., Electrical properties of $Y_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{0.92}Nb_{0.08}O_3$ after reduction in different reducing conditions, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, nr 473, s. 496–499.
 29. Huang X., Effect of fabrication parameters on the electrical conductivity of $Y_xSr_{1-x}TiO_3$ for anode materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2006, nr 67, s. 2609–2613.
 30. Hashimoto S., Conductivity and expansion at high temperature in $Sr_{0.7}La_{0.3}TiO_{3-\delta}$ prepared under reducing atmosphere, *Journal of Electroceramics* 2006, nr 16, s. 103–107.
 31. Blennow P., Defect and electrical transport properties of Nb-doped $SrTiO_3$, *Solid State Ionics* 2008, nr 179, s. 2047–205.
 32. Blennow P., Electrochemical characterization and redox behavior of Nb-doped $SrTiO_3$, *Solid State Ionics* 2009, nr 180, s. 63–70.
 33. Horikiri F., Iizawa N., Han L.Q., Defect equilibrium and electron transport in the bulk of single crystal $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ ($x = 0.01, 0.001, 0.0002$), *Solid State Ionics* 2008, nr 179, s. 2335–2344.
 34. Ahn K. i in., A support layer for solid oxide fuel cells, *Ceramics International* 2007, nr 33, s. 1065–1070.
 35. He H., Characterization of YSZ-YST composites for SOFC anodes, *Solid State Ionics* 2004, nr 175, s. 171–176.
 36. Gross M.D. i in., Redox stability of $SrNb_xTi_{1-x}O_3$ -YSZ for use in SOFC anodes, *Journal of The Electrochemical Society* 2009, nr 156 (4), B540-B545.
 37. Ma Q. i in., Y-substituted $SrTiO_3$ -YSZ composites as anode materials for solid oxide fuel cells: Interaction between SYT and YSZ, *Journal of Power Sources* 2010, nr 195, s. 1920–1925.
 38. Fu Q. i in., An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources* 2007, nr 171, s. 663–669.
 39. Sun X. i in., Evaluation of $Sr_{0.88}Y_{0.08}TiO_3$ - CeO_2 as composite anode for solid oxide fuel cells running on CH_4 fuel, *Journal of Power Sources* 2009, nr 187, s. 85–89.
 40. Koutcheiko S. i in., Effect of ceria on properties of yttrium-doped strontium titanate ceramics, *Ceramics International* 2006, nr 32, s. 67–72.
 41. Kim G. i in., SOFC anodes based on LST-YSZ composites and on $Y_{0.04}Ce_{0.48}ZrM_{0.48}O_2$, *Journal of The Electrochemical Society* 2008, nr 155 (4), B360-B366.
 42. Bochentyn B. i in., Interactions between components of $SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3-\delta}$ -YSZ and $SrTi_{0.98}Nb_{0.02}O_{3-\delta}$ - CeO_2 composites, *Physica Status Solidi A* 2013, nr 210, s. 538–545.

Beata Bochentyn

dr inż.

Politechnika Gdańska

e-mail: bbochentyn@mif.pg.gda.pl

Ukończyła studia na Wydziale Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Gdańskiej (2009). W 2013 roku uzyskała tytuł doktorski na swoim macierzystym wydziale. Pracuje jako adiunkt w Katedrze Fizyki Ciała Stałego PG. Jej główny obszar zainteresowań to wytwarzanie nanostrukturalnych materiałów ceramicznych o mieszanym przewodnictwie jonowo-elektronowym oraz badanie ich właściwości strukturalnych, mechanicznych, elektrycznych i katalitycznych, głównie pod kątem zastosowań w tlenkowych ogniwach paliwowych oraz urządzeniach termoelektrycznych.