

MATERIAŁY DLA JEDNOWARSTWOWYCH OGNIW PALIWOWYCH

MATERIALS FOR SINGLE LAYER FUEL CELLS

Piotr Winiarz

Politechnika Gdańska
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
Katedra Fizyki Ciała Stałego
ul. Gabriela Narutowicza 11/12
80-233 Gdańsk
e-mail: pwiniarz@mif.pg.gda.pl

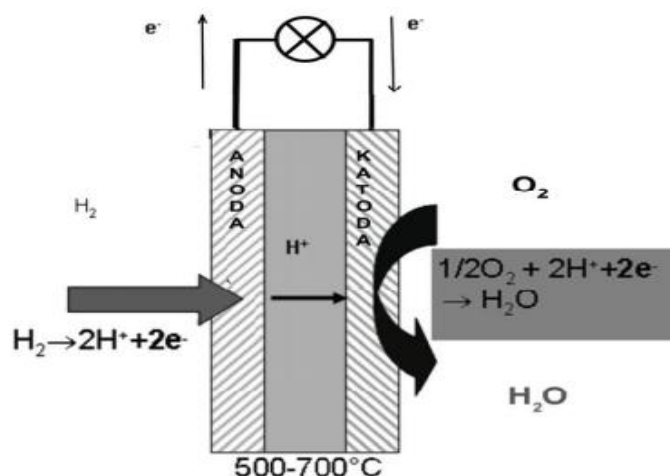
Abstract: A composite material, which may be further applied as a single layer fuel cell, was synthesized using solid state synthesis method. Composite consisted of two components. The first was a nanoceramic proton conductor – calcium doped lanthanum niobate. The second one was a nanoceramic semiconductor oxide composed of lithium, nickel and zinc oxides respectively. Structural and electrical investigations were performed on the received material. Scanning electron microscope images showed that the microstructure on the surface of this material is homogeneous. Energy dispersive X-Ray diffraction confirms that the components of the investigated composite are mixed together in a volume of material allowing to current flow through the percolation threshold. Open circuit voltage was changing during measurement from 0.8V to 0.6V. Moreover, the material did not change its structural properties during the current flow, hence it could be a good candidate to the production of single layer fuel cells.

Keywords: Fuel cell, composite material, proton conductor, lanthanum niobate, scanning electron microscopy, x-ray diffraction.

Wprowadzenie

Ogniwo paliwowe jest to rodzaj ogniwa galwanicznego. Składa się ono z dwóch elektrod – anody i katody oraz elektrolitu, który wypełnia przestrzeń między nimi. W przypadku ogniwa paliwowego do produkcji energii elektrycznej należy dostarczać w sposób ciągły wodór do anody oraz tlen z powietrza do katody (w odróżnieniu do ogniwa galwanicznego, gdzie energia musi być zgromadzona wcześniej). Ogniwo paliwowe ze stałym tlenkiem SOFC (z ang. Solid Oxide Fuel Cell), jest jednym z rodzajów ogniw paliwowych, które posiada tlenkowy elektrolit oraz wymaga wysokiej temperatury pracy rzędu 800°C [5]. Do tej pory opracowano kilka typów tlenkowych ogniw paliwowych. Ciekawą odmianą ogniwa ze stałym tlenkiem jest ogniwo jednowarstwowe (z ang. Single Layer Fuel Cell, w skrócie SLFC), czyli ogniwo, w którym wykorzystany materiał w pewnym sensie jednocześnie pełni funkcję anody, katody i elektrolitu. Obecnie naukowcy i zespoły badawcze z całego świata szukają najbardziej optymalnych materiałów, które można by wykorzystać w ogniwach typu SOFC i SLFC. Ma to na celu obniżenie temperatury pracy, zwiększenie trwałości i sprawności energetycznej. W zastosowaniach komercyjnych również liczy się stosunek ceny do jakości, co jest ważnym elementem podczas poszukiwań nowych materiałów.

Historycznie pierwszy raz ogniwo paliwowe zostało zaprezentowane w roku 1839 przez naukowca Williama Grove'a. Początkowo nie znalazło dla niego praktycznego zastosowania, dlatego pomysły produkcji na skalę masową zeszły na drugi plan. Pod koniec XX wieku Stany Zjednoczone wykorzystywały ogniwa paliwowe z membranami polimerowymi w swoim programie kosmicznym [4]. W ogniwa paliwowe zostały wyposażone statki kosmiczne takie jak Gemini 5 i seria Apollo, a nawet stacja kosmiczna Skylab. Dodatkowym atutem tych ogniw była produkcja wody pitnej [7]. Schemat działania ogniwa paliwowego z ceramicznym przewodnikiem protonowym pokazano na rys. 1. Wodór jest dostarczany do anody, gdzie jest utleniany. Elektronów płynie przez obwód zewnętrzny, natomiast protony przez elektrolit docierają do katody, gdzie uczestniczą w reakcji z tlenem tworząc wodę. Aby zachować ciągłość reakcji chemicznych, należy jak najefektywniej dostarczać elektrony do katody. Konieczny jest także przepływ jonów między katodą i anodą. Oznacza to, że elektrolit musi być dobrym przewodnikiem jonów i słabym przewodnikiem elektronów, ponieważ w innym wypadku nie płynęłyby one przez zewnętrzny obwód i ogniwo nie mogłoby funkcjonować. Ogniwo staje się źródłem siły elektromotorycznej, ponieważ płynące w obwodzie zewnętrznym elektrony wykonują pracę.



Rys. 1. Schemat działania ogniwa paliwowego z ceramicznym przewodnikiem protonowym [1].

Niobian lantanu z punktu widzenia właściwości elektrycznych, jest przewodnikiem protonowym, jednak wartość jego przewodności elektrycznej jest zbyt niska, aby go wykorzystać w zastosowaniach technicznych [6]. Domieszkowanie akceptorowe zwiększa przewodność protonową do wartości rzędu $10^{-2} \text{Sc} \cdot \text{m}^{-1}$ w temperaturze 900°C [2]. Niobian lantanu może występować w dwóch

układach krystalograficznych. W wysokich temperaturach jest to tetragonalna struktura szelitu (CaWO_4). W temperaturach niższych LaNbO_4 występuje w jednoskośnej strukturze fergusonitu (YNbO_4). Tab. 1 przedstawia wartości parametrów komórki elementarnej w poszczególnych strukturach.

Tab.1 Parametry komórki elementarnej w dwóch układach krystalograficznych.

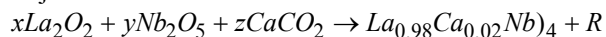
Parametr Struktura	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α	β	γ	Grupa przestrzenna
Tetragonalna	5,4009	5,4009	11,6741	90°	90°	90°	$I4_1/a$
Jednoskośna	5,5647	11,5194	5,2015	90°	$94,1^\circ$	90°	$I2/c$

Eksperyment i metody doświadczalne

Pierwszym składnikiem materiału kompozytowego był proszek niobianu lantanu domieszkowanego akceptorowo wapniem o składzie $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$ wytworzony metodą mezosyntezy. W pierwszym etapie obliczono potrzebne ilości trzech komponentów. Były to:

- tlenek lantanu (III) La_2O_3 – ACROS ORGANICS, czystość 99,99%, $M=325,82\text{g/mol}$;
- tlenek niobu (V) Nb_2O_5 – Alfa Aesar Puratronic®, czystość 99,9985%, $M=265,81\text{g/mol}$;
- węgiel wapniowy strączony CaCO_3 – POCH, $M=100,09\text{g/mol}$.

Skorzystano w tym celu z uproszczonego równania reakcji:



gdzie:

R - reszta.

Drugim składnikiem była mieszanina tlenków litu, niklu oraz cynku (w skrócie LNZ). W celu otrzymania kompozytu, zmieszano ze sobą dwa składniki w stosunku wagowym 2:1. Używając prasy hydraulicznej, proszek sprasowano używając ciśnienia 200 MPa. Tak przygotowane próbki były wygrzewane w piecach grzewczych w sposób opisany poniżej:

- grzanie do temperatury docelowej, z prędkością grzania 5°C/min. ,
- podtrzymanie temperatury docelowej przez jedną minutę,
- chłodzenie do temperatury 900°C z prędkością chłodzenia 5°C/min. ,
- podtrzymanie temperatury 900°C przed dwie godziny,
- chłodzenie „swobodne” (bez konkretnej prędkości chłodzenia) do temperatury pokojowej.

Schemat grzania przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat grzania próbek materiału w piecu grzewczym.

Osiągnięcie celu pracy wymagało zastosowania wielu różnych metod i technik badawczych. Metody te miały na celu dokładniejsze poznanie i scharakteryzowanie otrzymanych materiałów. Specjalistyczna aparatura wykorzystana w laboratoriach umożliwiła również lepsze zrozumienie struktury oraz morfologii badanego kompozytu. Badania próbek mikroskopem SEM w zakresie tej pracy były wykonywane mikroskopem Quanta FEG 250 firmy Fei. Pomiary wykonano w warunkach wysokiej próżni. Napięcie przyspieszające elektrony było równe 20 kV. Używając metody rentgenografii strukturalnej korzystano z dyfraktometru X'Pert firmy Philips z lampą rentgenowską wyposażoną w miedzianą anodę. Długość fali emitowanego promieniowania odpowiada linii Cu $K\alpha$ i wynosi $\lambda=1,540598 \text{ \AA}$.

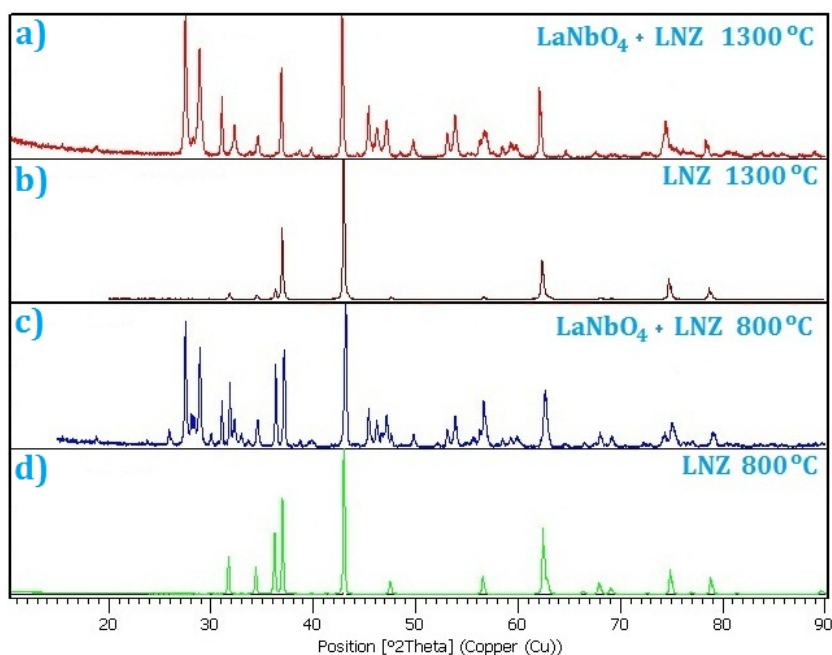
Wyniki

Wszystkie otrzymane wyniki badań podzielono na poszczególne sekcje. Kolejno są to:

- I. Rentgenografia strukturalna;
- II. Skaningowa mikroskopia elektronowa;
- III. Analiza rentgenowska z dyspersją energii;
- IV. Pomiary elektryczne.

I. Rentgenografia strukturalna

Wyniki badań metodą rentgenografii strukturalnej przedstawiono w dalszej części. Korzystano z dyfraktogramów wzorcowych: ICDD PDF-2 Database Release 1998, ISSN 1084-3116 [3]. Na rys. 3 przedstawiono porównanie dyfraktogramów otrzymanych dla próbek wygrzewanych w temperaturze 1300°C i 800°C.



Rys. 3. Porównanie dyfraktogramów.

Ponadto, przedstawiono dyfraktogramy drugiego składnika kompozytu (LNZ), w celu identyfikacji refleksów pochodzących od tego materiału.

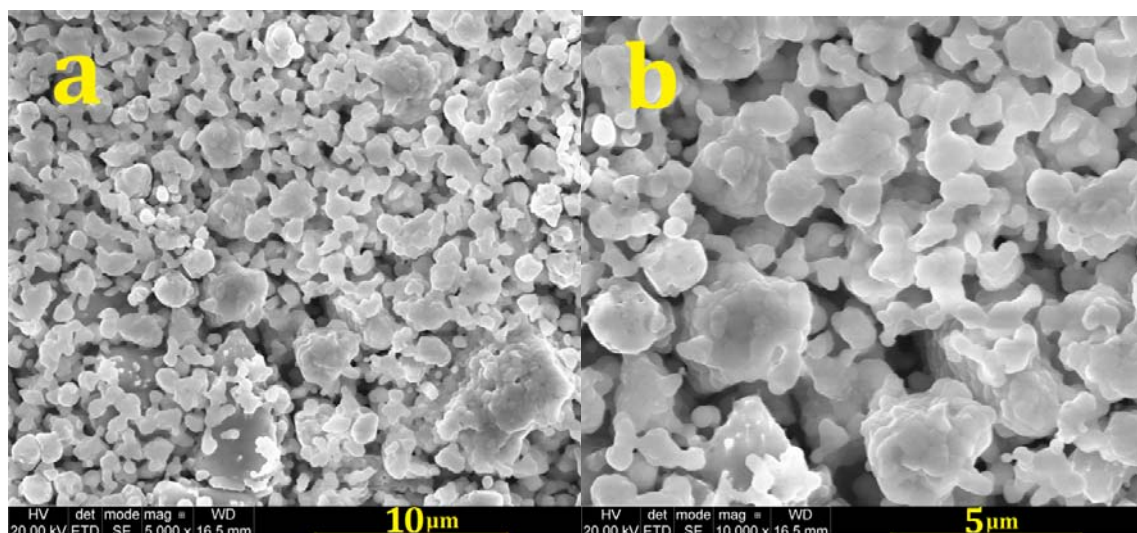
Porównując dyfraktogramy a) i c) z rys. 3 widać, że temperatura wygrzewania próbek nie wpływa na położenie refleksów dyfrakcyjnych, ale zmienia się ich intensywność. Po wygrzewaniu w wyższych temperaturach charakterystyczne sygnały dla niobianu lantanu w okolicach 28° i 36° nie pojawiają się. Analogicznie dla dyfraktogramów b) i d), niektóre charakterystyczne

sygnały nie występują w próbkach wygrzewanych w wyższych temperaturach.

II. Skaningowa mikroskopia elektronowa

Zdjęcia wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym przedstawiono poniżej na rys. 4 oraz 5.

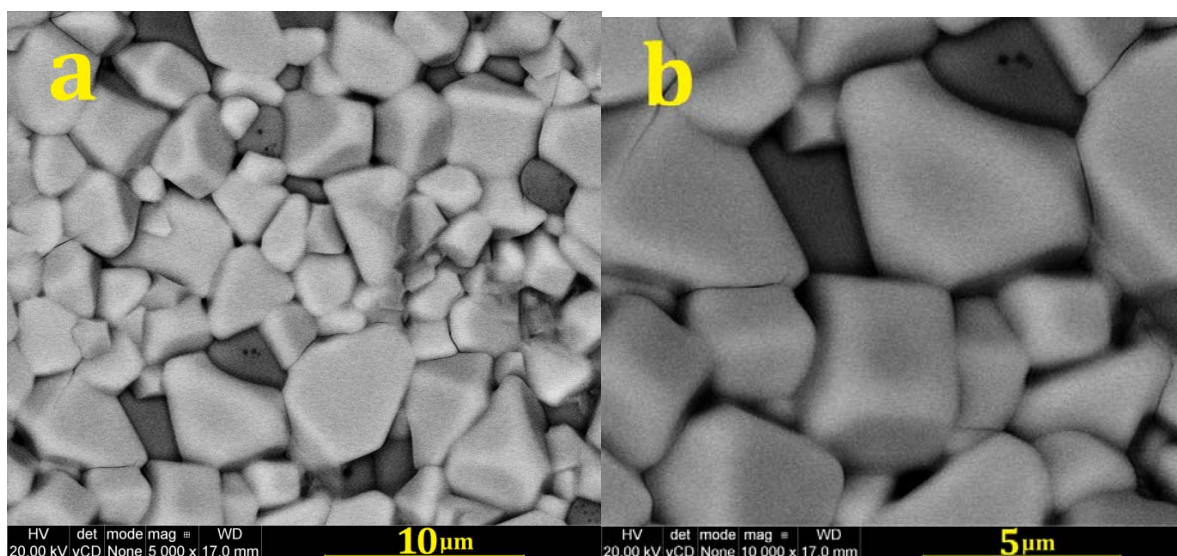
Zdjęcie z rys. 4 jest wykonane z detektorem Everharta Thornley'a (ETD), a zdjęcie z rys. 5 z detektorem elektronów wstecznie rozproszonych (BSED).



Rys. 4. Morfologia powierzchni próbki wygrzewanej w temperaturze 1000°C : a) powiększenie 5000x, podziałka $10\ \mu\text{m}$, b) powiększenie 10000x, podziałka $5\ \mu\text{m}$.

Próbka wygrzewana w temperaturze 1000°C miała najniższą otrzymaną gęstość teoretyczną ($\sim 57\%$), co potwierdza zdjęcie SEM, ponieważ struktura jest bardzo porowata i przypomina typową ceramikę w której są

puste przestrzenie. Na powiększeniu b) można oszacować wielkość porowatych struktur, mają one około $1\ \mu\text{m}$, a największe około $2,5\ \mu\text{m}$.



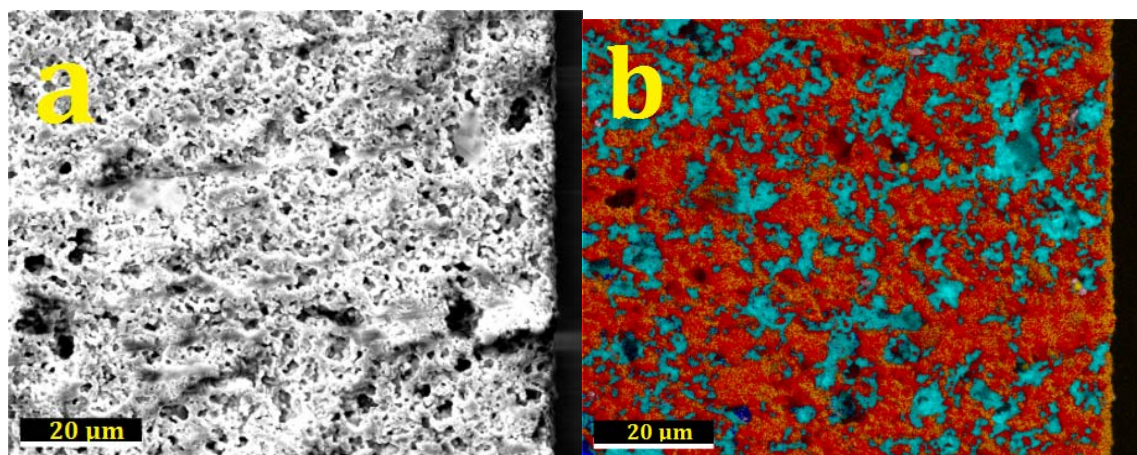
Rys. 5. Morfologia powierzchni próbki wygrzewanej w temperaturze 1400°C : a) powiększenie 5000x, podziałka $10\ \mu\text{m}$, b) powiększenie 10000x, podziałka $5\ \mu\text{m}$.

Próbka wygrzewana w temperaturze 1400°C miała najwyższą otrzymaną gęstość teoretyczną (~76%) co zgadza się ze zdjęciem SEM, ponieważ struktura jest bardzo zwarta, a krystality przylegają do siebie, nie widać dziur i pustych przestrzeni pomiędzy nimi. Ponadto, zdjęcie wykonano przy pomocy detektora elektronów wstecznie rozproszonych (BSED), dzięki czemu widać różnice w kontraście obrazu, co jest dowodem na to, że sygnały pochodzą od różnych pier-wiastków. Oznacza to, że na powierzchni obecne są dwie fazy materiału kompozytowego. Na powiększeniu – zdjęcie b), można oszacować wielkość krystalitów. Są one stosunkowo duże i osiągają rozmiary od 3 μm do 5 μm . Przedstawione

zostały tutaj zdjęcia powierzchni próbek ze skrajnymi otrzymanymi gęstościami teoretycznymi, w celu ich porównania, dokonania analizy i wyciągnięcia wniosków. Nie przedstawiono zdjęć powierzchni pozostałych próbek, ponieważ różnice pomiędzy nimi nie są tak widoczne jak na powyższych zdjęciach.

III. Analiza rentgenowska z dyspersją energii

W celu sprawdzenia, czy w objętości materiału również obydwie fazy są ze sobą wymieszane, wykonano zdjęcie przełomu próbki metodą analizy rentgenowskiej z dyspersją energii (EDX). Zdjęcie mapy przełomu przedstawiono na rys. 6.



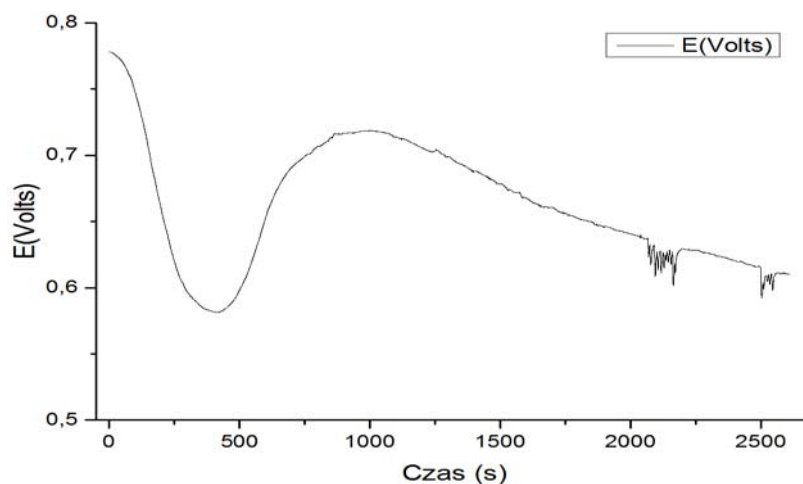
Rys. 6. Zdjęcie przełomu próbki: a) obraz z detektora ETD, b) obraz z detektora EDX.

Porównanie zdjęć a) i b) daje pogląd na mikrostrukturę w objętości materiału. Widać, że obie fazy materiału kompozytowego są wymieszane ze sobą. Potwierdza to możliwość istnienia ścieżek perkolacyjnych a więc przepływ prądu, ponadto nie ma obcych pierwiastków wchodzących w skład chemiczny materiału. Zdjęcie przełomu po pomiarach elektrycznych (nie przedstawione tutaj) jest analogiczne, więc jest to informacja, że przepływ prądu nie zmienia struktury wewnętrznej.

Dzięki temu ten materiał może być wykorzystany do ogniwa typu SLFC.

IV. Pomiar elektryczne

Ostatecznym wynikiem, który może ocenić ‘przydatność’ materiału do wytworzenia ogniwa, jest pomiar napięcia obwodu otwartego (OCV). Zależność napięcia od czasu przedstawiona jest na rys. 7.



Rys. 7. Zależność napięcia ogniwa otwartego od czasu podczas redukcji.

Jak widać, podczas trwania pomiaru napięcie zmieniało swoją wartość od około 0,6 V do około 0,8 V co jest wynikiem porównywalnym z wynikiem otrzymanym przez zespół Wenping'a [8]. Nie wiadomo na chwilę obecną dlaczego odnotowano nagły spadek i wzrost dla pierwszych 1000 sekund. Można przypuszczać, że jest to spowodowane zbyt wysoką porowatością materiału.

Podsumowanie

Przeprowadzono pomyślnie syntezę materiału kompozytowego, który może posłużyć do konstrukcji jednowarstwowego ogniwa paliwowego. Kompozyt składał się z dwóch komponentów. Pierwszym z nich był Nanoceramiczny przewodnik protonowy – niobian lantanu domieszkowany wapniem o wzorze sumarycznym $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$. Drugim składnikiem była nanoceramiczna półprzewodząca mieszanina tlenków litu, niklu oraz cynku – w skrócie LNZ. Próbkę materiału wykonano metodą syntezy w fazie stałej. Zastosowane temperatury wygrzewania były powyżej temperatury krystalizacji nanoceramicznego niobianu lantanu. Wyniki rentgenografii strukturalnej oraz analizy rentgenowskiej z dyspersją energii wykazały, że otrzymane kompozytowe materiały nie zawierają żadnych obcych faz. Zdjęcia morfologii powierzchni wykonano skaningowym mikroskopem elektronowym. Na powierzchni próbek widać struktury ziarniste lub bardziej

porowate. Ich rozmiar zależy od temperatury wygrzewania. Analiza rentgenowska z dyspersją energii wykazała, że obydwa składniki kompozytu są ze sobą wymieszane w objętości materiału, natomiast na powierzchni zaobserwowano większy udział niobianu lantanu. Zdjęcia EDX wykonane po pomiarach elektrycznych są prawie identyczne z tymi wykonanymi przed pomiarem elektrycznym. Jest to dowód na to, że kompozyt nie narusza swojej struktury podczas dostarczania wodoru, powietrza oraz przepływu prądu elektrycznego. Wynik pomiaru właściwości elektrycznych tj. napięcie ogniwa otwartego od czasu jest trudny do interpretacji. Nie wiadomo dlaczego w ciągu pierwszych 15 minut napięcie zmienia się skokowo począwszy od wartości 0,8 V. Można jedynie przypuszczać, że wodór i powietrze doprowadzane do ogniwa wpływają na zachowanie się kompozytu. Wyniki pomiaru napięć są porównywalne z innymi kompozytami otrzymanymi przez innych autorów (np. Wenping i inni). Wszystkie powyższe wyniki prowadzą do jednego wniosku. Otrzymany materiał kompozytowy $\text{La}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{NbO}_4$ – LNZ jest z pewnością dobrym kandydatem jako materiał do produkcji jednowarstwowego ogniwa paliwowego. W przyszłości ten materiał może wyprzeć i zastąpić standardowe ogniwa paliwowe, a ponadto zmniejszyć ilość szkodliwych substancji emitowanych do atmosfery.

Literatura

1. Adamowicz, K., Nosek, D., Dudek, M., Raźniak, A., Zastosowanie ceramicznych przewodników jonowych do budowy urządzeń elektrochemicznych, Krakowska Konferencja Młodych Uczonych, Kraków, 2009, s. 3-11.
2. Huse, M., Norby, T., Haugsrud, R., Effects of A and B site acceptor doping on hydration and proton mobility of LaNbO_4 , *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37, pp. 8004-8016.
3. ICDD PDF-2 Database, Release, 1998.
4. Larminie, J., Dicks, A., Fuel Cell Systems Explained, Second Edition, West Sussex, John Wiley & Sons, 2003.
5. Liangdong, F., Chengyang, W., Mingming, C., Bin, Z., Recent development of ceria-based (nano)composite materials for low temperature ceramic fuel cells and electrolyte-free fuel cells, *Journal of Power Sources*, 2013, 234, pp. 154-174.
6. Mielewczyk-Gryń, A., Właściwości strukturalne i transportowe ceramicznego przewodnika protonowego – domieszkowanego niobianu lantanu, rozprawa doktorska, Politechnika Gdańska, Gdańsk, 2013.
7. Oosterkamp, P., Bruijn, F., Fuel Specification for fuel cells, EU workshop on Regulations, Codes and standards for H_2/FC technologies, 2005.
8. Wenping, S., Bilayered $\text{BaZr}_{0,1}\text{Ce}_{0,7}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte membranes for solid oxide fuel cells with high open circuit voltages, *Journal of Membrane Science*, 2015, 476, pp. 394-398.