

Wpływ składu anody na wydajność i stabilność tlenkowych ogniw paliwowych NiO+YSZ /YSZ/LaCoFeO_{3-δ}

Streszczenie. Badano wpływ proporcji składników anody na mikrostrukturę, widma impedancyjne i charakterystyki prądowo napięciowe testowych ogniw paliwowych z elektrolitem stałym na bazie tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ), anodą NiO+YSZ i katodą LaCoFeO_{3-δ}. Pomiar przeprowadzono dla różnej zawartości pary wodnej, ciśnienia parcjalnego wodoru, a także po starzeniu pod obciążeniem 300 mA/cm². Najlepszą wydajność i stabilność uzyskano dla ogniw ze zwiększoną ilością grafitu w wyjściowym składzie materiału anodowego.

Abstract. The influence of the anode components ratio on the microstructure, impedance spectra and current-voltage characteristics was investigated for test fuel cells with solid electrolyte based on yttria stabilized zirconia (YSZ), NiO+YSZ anode and LaCoFeO_{3-δ} cathode. Measurements were performed for various water vapor contents, hydrogen partial pressure, and after aging under a load of 300 mA/cm². The best performance and stability were attained for the cells with an enhanced graphite content in the starting anode composition. (Influence of the anode composition on the performance and stability of NiO+YSZ /YSZ/LaCoFeO_{3-δ} solid oxide fuel cells)

Słowa kluczowe: tlenkowe ogniwo paliwowe, skład anody, odlewanie folii, wydajność elektrochemiczna ogniwa
Keywords: solid oxide fuel cell, anode composition, tape casting, electrochemical performance of cell

Wstęp

Tlenkowe ogniwa paliwowe (SOFC), które przekształcają energię chemiczną paliw, takich jak wodór, gaz ziemny i inne węglowodory, w energię elektryczną wykazują szereg zalet w porównaniu z innymi urządzeniami do konwersji energii [1-3]. Do zalet tych należą relatywnie niski koszt materiałów, wysoka wydajność, niezawodność, elastyczność dotycząca składu paliwa, ograniczony wpływ na zanieczyszczenie środowiska. Konwencjonalne ogniwo SOFC złożone jest z anody, elektrolitu stałego i katody [4-5]. Staranny dobór składu gęstw do odlewania folii przeznaczonych na anodę i elektrolit stały, a także parametrów wszystkich operacji wytwarzania poszczególnych warstw i całości ogniwa przy użyciu technologii grubowarstwowej i LTCC jest kluczowy dla wydajności elektrochemicznej i stabilności ogniwa.

Przygotowanie testowych ogniw i metodyka badania ogniw

W Łukasiewicz-IMIIF wykonano testowe ogniwa typu „button cell” złożone w stanie surowym z: anody na bazie mieszaniny NiO, tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ) i grafitu jako dodatku zwiększającego porowatość, elektrolitu stałego YSZ, warstwy barierowej Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-δ} i katody La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}. Anodę i elektrolit stały przygotowano w IMiF jako folie ceramiczne o grubości odpowiednio 160 μm i 20 μm. Do sporządzenia gęstw do odlewania folii zastosowano komercyjne proszki NiO i YSZ (Inframat, USA) i grafit płatkowy (Sinograf, Polska). Składniki gęstwy mieszano 48 h w młynku bębnowym. Folie odlewano przy użyciu urządzenia firmy R. Mistler. W testowych ogniwach zastosowano różne proporcje wyjściowych składników nieorganicznych anody – tlenku niklu, tlenku cyrkonu i grafitu. Gęstwa do odlewania folii anodowej zawierała dodatki organiczne: PVB jako spoiwo, glikol polietylenowy i tereftalan jako plastyfikatory, dyspersant oraz izopropanol i toluen jako rozpuszczalniki (Tabela 1). Składniki wprowadzano w starannie dobranych proporcjach i dodawano w odpowiedniej kolejności podczas mieszania. Podobne dodatki organiczne użyto przy przygotowaniu gęstwy do odlewania folii na bazie elektrolitu stałego YSZ.

Proces wytwarzania testowego ogniwa obejmował następujące operacje:

1. Przygotowanie gęstw do odlewania folii anodowych i elektrolitu stałego
2. Odlewanie folii przeznaczonych na anodę i elektrolit stały
3. Laminację 4 warstw folii anodowej i pojedynczej warstwy elektrolitu oraz wypalanie w temperaturze 1450°C przez 5h z przetrzymaniem w niższych temperaturach (200-750°) w celu usunięcia składników organicznych i grafitu
4. Nanoszenie sitodrukiem warstwy buforowej i spiekanie w 1300°C
5. Nanoszenie sitodrukiem warstwy katodowej i spiekanie w 1000°C

Tabela 1. Skład gęstwy na anodę ogniwa paliwowego

Składnik	Zawartość (%wag.)			
	FX ITE 1001	FX ITE 1002	FX ITE 1003	FX ITE 1004
NiO	35,5	41,1	41,6	34,5
ZrO ₂	19,4	16,4	16,6	22,5
Rozpuszczalniki	29	29,6	30,0	31
Dyspersant	1,1	1,2	1,2	1,2
Plastyfikatory	2,2	2,4	2,4	2,4
Spoiwo	6,0	6,1	6,2	6,4
Grafit	6,8	3,3	2,2	1,9

W Politechnice Gdańskiej przeprowadzono analizę mikrostruktury przy użyciu mikroskopu skaningowego oraz parametrów elektrochemicznych testowych ogniw przy użyciu układu pomiarowego OpenFlanges V5 firmy Fiaxell. Montaż ogniw przeprowadzono jak na rysunku 1. Po stronie anody, jako kontakt prądowy zastosowano porowatą piankę niklową (rys. 1 A), Po stronie katody użyto wzmocnionej złotej siatki. Całość uszczelniono filcem z tlenku glinu (rys. 1 B) i zamocowano docisk stanowiący dopływ dla gazu do katody (rys. 1 C). W trakcie całego testu, po stronie katody doprowadzono syntetyczne powietrze o stałej wartości przepływu wynoszącej 200 ml/min. Po stronie anody utrzymywano przepływ 100 ml/min.

Redukcję ogniw przeprowadzono przy użyciu specjalnie napisanego skryptu zmieniającego przepływ gazu w regularnych odstępach czasu wynoszących 5 minut. Badania właściwości elektrochemicznych przeprowadzono dla próbek, które poddano redukcji i 24 h stabilizacji oraz drabek po około 60 h starzenia pod obciążeniem elektrycznym 300 mA/cm². Wykonano następujące pomiary:

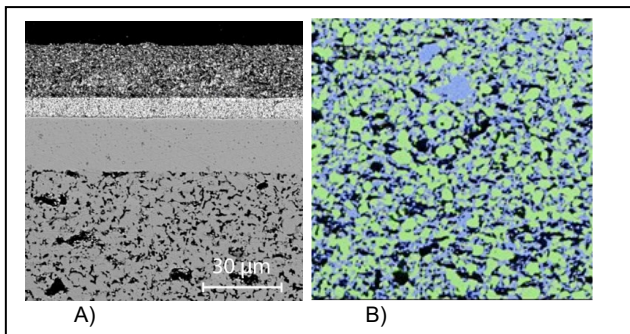


Rys.1. Proces przygotowania ogniwa do pomiaru. Ułożenie ogniwa na piance niklowej (A), uszczelnienie układu i ułożenie złotej siatki (B), montaż docisku (C)

- Pomiar metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) oraz wyznaczenie charakterystyk prądowo napięciowych (I-V) w warunkach podstawowych (3% H₂O, 20% pO₂ i 100% pH₂)
- Pomiar przy różnej ilości pary wodnej (3%, 25% i 50%)
- Pomiar w funkcji ciśnienia parcjalego wodoru (50%, 70%, 90%, 100% pH₂)
- Pomiar EIS pod obciążeniem 300 mA/cm²

Mikrostruktura i charakterystyki prądowo-napięciowe testowych ogniw

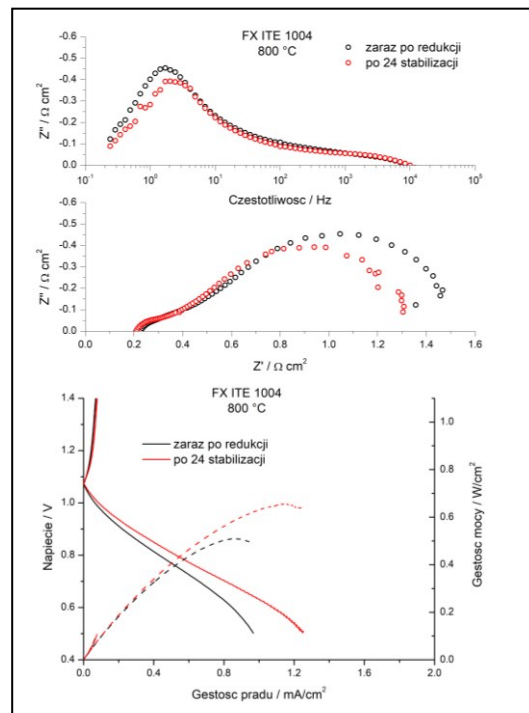
Na rysunku 2A przedstawiono obraz z mikroskopu skaningowego przekroju ogniwa z widocznymi warstwami. Są to porowata anoda, elektrolit stały, warstwa buforowa i katoda. Rys.2B ilustruje równomierne rozmieszczenie cyrkonu, niklu i porowatości w kompozytowej anodzie. Mikrostruktura warstw anodowych o różnym składzie wyjściowym nie wykazywała wyraźnych różnic, jedynie porowatość anody FX HT1001 o największej zawartości grafitu była nieznacznie większa od pozostałych ogniw. Anoda, elektrolit, warstwa CGO oraz katoda LSCF miały podobne grubości dla poszczególnych ogniw.



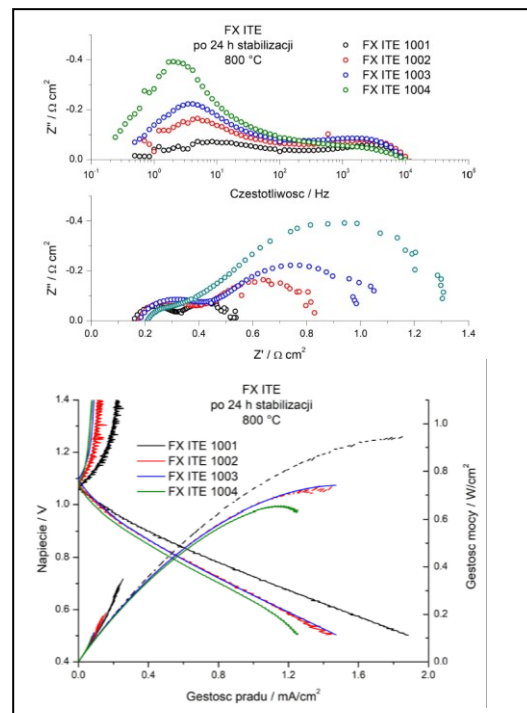
Rys.2. Obraz SEM przekroju testowego ogniwa (A), obraz SEM-EDS anody (B)

Pomiary EIS przy napięciu obwodu otwartego (OCV) oraz charakterystyki I-V wykonano w 800°C (3% H₂O, 20% pO₂ i 100% pH₂) zaraz po redukcji oraz po 24 h stabilizacji. Na rysunku 3 zamieszczono przykładowe krzywe dla ogniwa FX ITE1004. Wszystkie ogniwa w podobny sposób poprawiły wydajność, tzn. poprzez zmniejszenie rezystancji szeregowej (R_s) oraz rezystancji polaryzacyjnej (ASR), ale bez zmiany OCV, zwiększyła się wartość osiągalnej maksymalnej gęstości mocy.

Na rysunku 4 zaprezentowano wyniki dla wszystkich czterech ogniw po 24 h stabilizacji. Na widmach EIS można zauważyć spore różnice pojawiające się przede wszystkim dla częstotliwości ~1 Hz. Zakres ten zazwyczaj wiązany jest z dyfuzją gazową. Jak można zauważyć, ogniwo z podwójną ilością grafitu (FX ITE1001) ma najmniejszą składową gazową, a ogniwa FX ITE1003 i FX ITE1004 ze zmniejszoną ilością grafitu charakteryzują się dużo większą składową, aczkolwiek nie identyczną, na co może mieć również wpływ skład anody. Ponadto można zauważyć, że ogniwo FX ITE1004 mające zmniejszoną ilość niklu wykazuje dużo gorszą rezystancję szeregową od pozostałych ogniw.



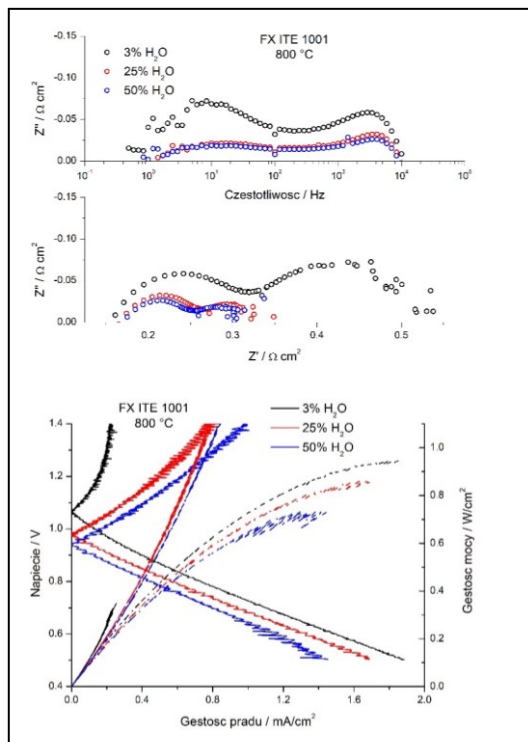
Rys.3. Porównanie przykładowych krzywych EIS (przy OCV) oraz I-V uzyskanych przed i po 24 h stabilizacji



Rys.4. Porównanie wyników EIS (przy OCV) oraz I-V testowanych ogniw po 24 h stabilizacji

Krzywe I-V odzwierciedlają wyniki EIS i jednoznacznie wskazują, że ogniwo ze zmniejszoną ilością niklu oraz zmniejszoną ilością grafitu (FX ITE1004) osiąga najniższą gęstość mocy (~650 mW/cm²). Ponadto, jedynie dla FX ITE1004 przy wyższych gęstościach prądu wydajność ogniwa zaczyna być wyraźnie ograniczona przez dyfuzję gazu. Ogniwa FX ITE1002 i FX ITE1003 prezentują zbliżoną wydajność (~740 mW/cm²) pomimo widocznych różnic w dyfuzji gazu. Największą gęstość mocy (~945 mW/cm²) osiągnięto dla ogniwa z podwójną ilością grafitu.

Na rysunku 5 przedstawiono przykładowe wyniki EIS oraz I-V pomiarów w funkcji zawartości H₂O (3%, 25% i 50%) uzyskanych dla ogniwa. Poprzez zwiększanie wilgotności symulowano warunki pracy w trybie ogniwa paliwowego, kiedy to po stronie anody w wyniku reakcji wodoru z tlenem lokalnie powstaje woda. Zgodnie z oczekiwaniem zaprezentowane widma EIS wskazują na spore zmniejszenie się ASR zwłaszcza w zakresie częstotliwości odpowiadającym procesom zachodzącym na anodzie. Ponadto następuje nieznaczna zmiana R_s oraz spodziewane zmniejszenie się napięcia OCV. Odnotowane zmiany były zbieżne dla wszystkich testowanych ogniw zarówno przed starzeniem jak i po starzeniu.

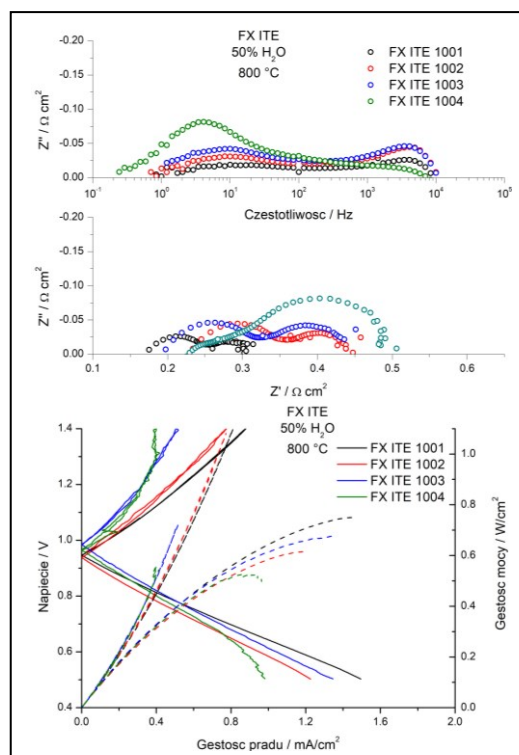


Rys.5. Porównanie przykładowych krzywych EIS (przy OCV) oraz I-V dla ogniwa FX ITE1001 przy różnej zawartości pary wodnej

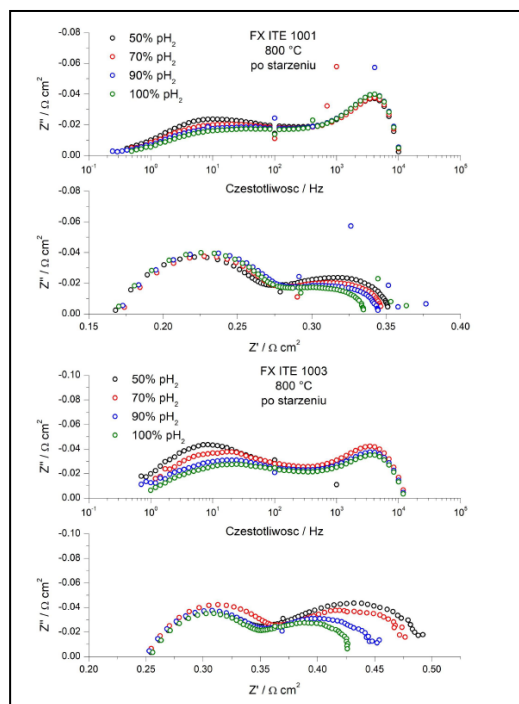
Na rysunku 6 zestawiono wyniki pomiarów dla wszystkich testowanych ogniw w warunkach zwiększonej wilgotności (50% H₂O). Tak jak w przypadku warunków standardowych, najlepiej prezentuje się ogniwo FX ITE1001, zarówno na widmie EIS oraz krzywej I-V. Nadal widoczny jest negatywny wpływ równoczesnego zmniejszenia ilości niklu oraz grafitu (FX ITE1004). Ogniwo FX ITE1002 wykazuje względnie duży R_s, podobnie jak FX ITE1004 i przekłada się to na przebieg charakterystyk I-V.

W celu określenia parametrów dyfuzji po stronie anody wykonano pomiary EIS oraz I-V w funkcji różnego ciśnienia parcjalego wodoru w warunkach o zwiększonej wilgotności (50% H₂O). Badano widma EIS uzyskane dla ogniw przed i po starzeniu dla ciśnienia 50%, 70%, 90% oraz 100% pH₂. Zmiany w widmach EIS wyraźnie zachodzą dla częstotliwości z przedziału 1-10 Hz, co ilustruje rysunek 7 dla 2 przykładowych ogniw. Maksima dla częstotliwości ~1 Hz w ogniwach paliwowych zazwyczaj interpretuje się jako związane z dyfuzją gazu, co spełnia oczekiwania dla przeprowadzonych pomiarów. Skala zmian widm EIS w wyniku zmian pH₂ jest różna pomiędzy testowanymi ogniwami, zwłaszcza przed starzeniem. Największe zmiany widoczne są dla ogniw ze zmniejszoną ilością grafitu (FX ITE1003 i FX ITE1004). Ponadto zauważalne są zmiany w rezystancji szeregowej, których łatwo nie można

zinterpretować. Po starzeniu ogniwa FX ITE1001 i FX ITE1002 skala zmian ASR w funkcji pH₂ jest podobna jak przed starzeniem, jednak bez zmian R_s. W przypadku pozostałych dwóch ogniw ze zmniejszoną ilością grafitu zmiany są relatywnie mniejsze niż miało to miejsce przed starzeniem.



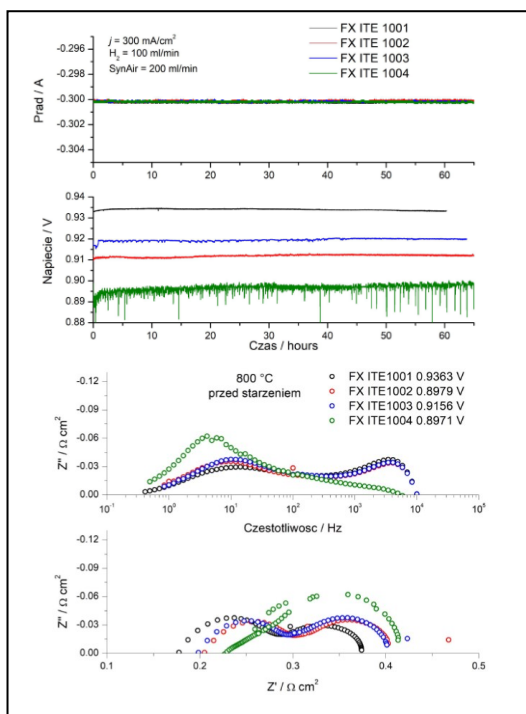
Rys.6. Porównanie krzywych EIS (przy OCV) oraz I-V uzyskanych dla wszystkich ogniw przy 50% pary wodnej



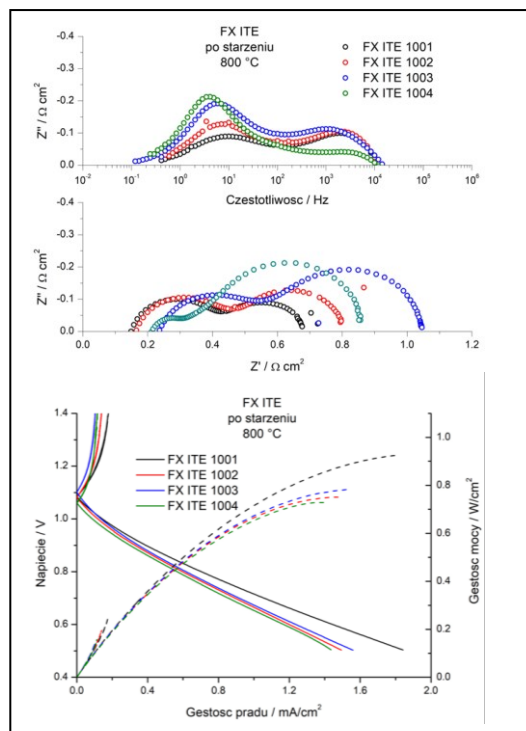
Rys.7. Wpływ ciśnienia parcjalego wodoru na widma EIS ogniwa FX ITE 1001 i FX ITE 1003 po starzeniu

Na rysunku 8 przedstawiono wykres napięcia w czasie starzenia ogniwa oraz wyniki pomiarów EIS pod obciążeniem odpowiadającym 300 mA/cm² (w trybie pracy ogniwa

paliwowego). Początkowe wartości napięcia wynosiły odpowiednio 0,933 V, 0,910 V, 0,917 V i 0,890 V dla ogniw FX ITE 1001, FX ITE 1002, FX ITE 1003 i FX ITE 1004.



Rys.8. Przebieg prądu oraz napięcia w funkcji czasu podczas starzenia oraz widma EIS przy obciążeniu 300 mA/cm²



Rys.9. Porównanie wyników EIS (przy OCV) oraz I-V testowanych ogniw po starzeniu

Napięcia wszystkich testowanych ogniw utrzymują się praktycznie na niezmiennym poziomie przez cały proces starzenia. Stwierdzono, że, znacznie lepsze napięcie występuje dla ogniwa z podwójną ilością grafitu, zaś najgorzej prezentuje się ogniwo ze zmniejszoną ilością niklu oraz zmniejszoną ilością grafitu. Oba ogniwa o zwiększonej ilości niklu (FX ITE1002 i FX ITE1003) wykazują

porównywalne wartości napięcia. Widma EIS zmierzone przy polaryzacji napięciem odpowiadającym obciążeniem prądem 300 mA/cm² wyraźnie wskazują na spore różnice rezystancji szeregowej. Ogniwo FX ITE1004 charakteryzuje się największą wartością R_s oraz wykazuje spore ograniczenie procesów zachodzących na anodzie (<100 Hz). Pozostałe trzy ogniwa różnią się jedynie wartością R_s na korzyść ogniwa FX ITE1001.

Na rysunku 9 zaprezentowano wyniki dla wszystkich czterech ogniw typu „button cell” po starzeniu pod obciążeniem 300 mA/cm². Wszystkie ogniwa poprawiły w podobny sposób rezystancję R_s (poprawa o ~0.02 Ωcm²) i nieznacznie osiąganą maksymalną gęstość mocy (przyrost ~50 mW/cm²). Oba ogniwa ze zmniejszoną ilością grafitu (FX ITE1003 i FX ITE1004) wykazują podobnej wielkości składową impedancji w obszarze niskich częstotliwości (dyfuzji gazowej). Ogniwo FX ITE1004 zmniejszyło tę składową do wcześniej prezentowanego przez FX ITE1003 poziomu. Poprawę czwartego ogniwa można zauważyć także na krzywej I-V. Po starzeniu FX ITE1002 - FX ITE1004 ogniwa prezentują porównywalną wydajność i tylko FX ITE1001 jest wyraźnie lepsze od nich.

Wnioski

Badania elektrochemiczne ogniw jednoznacznie wykazały pozytywny wpływ zwiększonej ilości grafitu na wydajność ogniw. Dla ogniwa z podwójną ilością grafitu uzyskano lepsze wyniki rezystancji szeregowej R_s, rezystancji polaryzacyjnej ASR oraz maksymalnej gęstości prądu w porównaniu z ogniwem, w którym zwiększono udział niklu. Ponadto ogniwo to dzięki większej porowatości i lepszej dyfuzyjności, było najmniej wrażliwe na zmiany ciśnienia parcjalego wodoru. Równocześnie wykazano, że zbyt mała ilość niklu (poniżej 60%) wywiera negatywny wpływ na rezystancję szeregową. Najszybciej pełną redukcję ogniwa uzyskało dla ogniwa, ze zmniejszoną ilością grafitu oraz zwiększoną ilość niklu, było ono jednak bardzo wrażliwe na niskie ciśnienia parcjale H₂. Stwierdzono, że w procesie starzenia wszystkie testowane ogniwa zachowywały się bardzo stabilnie.

Autorzy: dr inż. Aleksander Mroziński (aleksander.mroziński@pg.edu.pl), dr hab. inż. Sebastian Molin (sebastian.molin@pg.edu.pl), prof. dr hab. inż. Piotr Jasiński (piotr.jasinski@pg.edu.pl), Politechnika Gdańska, Wydział Elektroniki Telekomunikacji i Informatyki, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk; dr inż. Krzysztof Szostak (krzysztof.szostak@imif.lukasiewicz.gov.pl), dr Jan Kulawik (jan.kulawik@imif.lukasiewicz.gov.pl), dr inż. Beata Synkiewicz-Musińska (beata.synkiewicz.musińska@imif.lukasiewicz.gov.pl), Sieć Badawcza Łukasiewicz-Institut Mikroelektroniki i Fotoniki, ul. Zabłocie 39, 30-701 Kraków; mgr inż. Dagmara Uhl (dagmara.uhl@hydrogentech.pl), HydrogenTech Sp. z o.o., ul. Zielony Most 6/15, 31-351 Kraków

LITERATURA

- [1] He S., Zou Y.F., Chen K.F., Jiang S.P., A critical review of key materials and issues in solid oxide cells, *Interdisciplinary Materials* 2 (2023), nr 1, 111-136
- [2] Sun C.W., Stimming U., Recent anode advances in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) nr 2, 247-260
- [3] Lyu Y., Xie J., Wang D., Wang J., Review of cell performance in solid oxide fuel cells, *Journal of Materials Science*, 55 (2020) 7184-720
- [4] Zakaria Z., Awang Mat Z., Abu Hassan S. H., Boon Kar Y., A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature, *International Journal of Energy Research*, 44 (2020) 594-611
- [5] Hołowko B., Błaszczak P., Chlipala M., Gazda M., Wang S. F., Jasiński P., Bochentyn B., Structural and catalytic properties of ceria layers doped with transition metals for SOFCs fueled by biogas, *International Journal of Hydrogen Energy* 45 (2020) 12982-12996