

Badania tytanianu strontu podstawianego żelazem jako potencjalnego materiału katodowego dla tlenkowych ogniw paliwowych

Research of iron-substituted strontium titanate as a potential cathode material for solid oxide fuel cells

Aleksander Mroziński^{1*}, Sebastian Molin¹, Jakub Karczewski², Piotr Jasiński¹

¹Wydział Elektroniki, Telekomunikacji i Informatyki, Politechnika Gdańska Ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk Wrzeszcz

²Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska Ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk Wrzeszcz

e-mail: alemrozi@student.pg.edu.pl

Abstract

W publikacji przedstawiono motywację podjętych badań nad podstawianymi żelazem tytanianem strontu do zastosowań w wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych oraz ukazano wstępne wyniki badań elektrycznych oraz elektrochemicznych.

Wstęp

Stałotlenkowe ogniwa paliwowe (Solid Oxide Fuel Cell – SOFC) należą do grupy urządzeń konwertujących energię chemiczną zawartą w paliwie w energię elektryczną i ciepłą. Pierwsze generacje ogniw pracowały w wysokich temperaturach około 1000 °C. Zmniejszając temperaturę pracy tlenkowych ogniw paliwowych możliwa jest redukcja kosztów oraz zapobieganie szybkiej degradacji ogniw. Niestety wraz z obniżeniem temperatury pracy zmniejsza się szybkość reakcji elektrochemicznych – w szczególności reakcja redukcji tlenu na elektrodzie tlenowej. We współczesnych ogniwach, proces redukcji tlenu jest procesem limitującym całkowitą moc ogniwa. Znalezienie nowych materiałów elektrodowych pracujących w zakresie średnich temperatur (600 ÷ 800 °C) jest obecnie jednym z głównych zadań badaczy [1].

Materiały perowskitowe o ogólnym wzorze strukturalnym ABO_3 (gdzie A i B to jony metali) są najczęściej badanymi materiałami na elektrody tlenowe do SOFC. Aktualnie, materiałami używanymi do konstrukcji wydajnych ogniw są materiały o mieszanym składzie w podsieciach A oraz B: $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.6}O_3$ (LSCF). Materiał ten wykazuje wysoką wydajność i wystarczającą trwałość długoterminową [2]. W naszych pracach nad domieszkowanym żelazem tytanianem strontu jako możliwym materiałem alternatywnym, wykazał on obiecujące wyniki elektrochemiczne, pomimo niskiego poziomu przewodnic-

stwa elektrycznego. Związek ten wydaje się interesujący do badań zjawisk podstawowych zachodzących podczas procesu redukcji tlenu.

Materiały $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ podstawione Fe (o wzorze ogólnym $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ – STFx, określane także jako roztwór stały $SrTiO_3$ oraz $SrFeO_3$) należą do grupy perowskitów o mieszanym przewodnictwie jonowym oraz elektronowym (Mixed Ionic and Electronic Conductivity - MIEC) [3]. Czysty, niedomieszkowany $SrTiO_3$ charakteryzuje się niskim przewodnictwem elektrycznym i wysoką przerwą energetyczną (~3.2 eV w 0 K), natomiast $SrFeO_3$ jest mieszanym przewodnikiem o wysokim przewodnictwie jonowym oraz elektronowym. Czysty $SrFeO_3$ wykazuje przejście fazowe ok. 830°C (przemiana porządek-nieporządek, ze struktury perowskitu $SrFeO_3$ do brownmilleritu $Sr_2Fe_2O_5$), co czyni go niekompatybilnym z pozostałymi elementami ogniwa. Obecność Ti stabilizuje fazę regularną perowskitu i nie wykazuje przejścia fazowego zachowując akceptowalny poziom przewodnictwa o mieszanym charakterze.

Zaletą materiałów MIEC jest zachodzenie reakcji redukcji tlenu nie tylko na rozległej granicy trzech faz (gaz/elektroda/elektrolit), redukcja zachodzi również w całej objętości elektrody [4]. Ważną zaletą proponowanego związku jest dostępność oraz powszechność pierwiastków go tworzących. Nie wykazują one także toksyczności jak np. Ni czy Co. W związku z ciekawymi właściwościami, STF znalazł zastosowania jako rezystancyjny czujnik tlenu [5], jako membrana

separacyjna tlenu [6] oraz jako elektroda tlenowa jak i wodorowa do tlenkowych ogni paliwowych [7].

Związek STF_x dla $x=0.35$ charakteryzuje się całkowitym przewodnictwem ($\sim 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) w zakresie temperatur pracy SOFC (700°C-900°C). Uzyskiwane wartości przewodnictwa jonowego dla związku STF35 ($0.035 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 800°C) są wyższe niż dla wspomnianego komercyjnie dostępnego LSCF ($0.008 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 800°C). Pomimo niskiego przewodnictwa elektronowego, w porównaniu do LSCF ($\sim 300 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), STF osiąga porównywalne rezystancje polaryzacyjne (Area Specific Resistance – ASR) $\sim 100 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Bardzo ważnym zadaniem wydaje się więc zrozumienie procesów fizykochemicznych zachodzących podczas reakcji redukcji tlenu w porowatych elektrodach STF w zakresie pracy średnio-temperaturowych tlenkowych ogni paliwowych.

W tej pracy po raz pierwszy przebadany został związek $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ (STF35) w postaci porowatej elektrody tlenowej dla stałotlenkowych ogni ceramicznych zarówno w postaci elektrod symetrycznych jak i w konfiguracji pełnego ogniwa elektrochemicznego.

Preparatyka materiałów

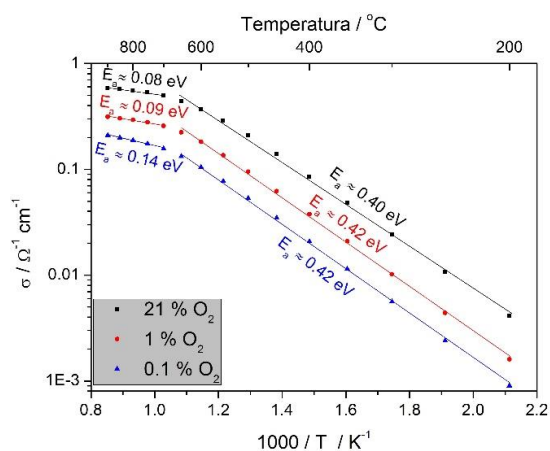
Materiał katodowy $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_{3-\delta}$ (STF35) otrzymano przy użyciu metody reakcji w fazie stałej. Jako wyjściowych substratów użyto sproszkowanego: węglanu strontu (SrCO_3), tlenku (III) żelaza (Fe_2O_3) oraz tlenku tytanu (TiO_2). Wszystkie związki zakupiono w Sigma-Aldrich. Substraty, w odpowiednim stosunku wagowym, zmieszano za pomocą młyna kulowego firmy Fritsch Pulverisette przez 12 h. Uzyskaną mieszaninę proszków sprasowano za pomocą prasy hydraulicznej i poddano dwukrotnej obróbce temperaturowej, pomiędzy krokami wypiekania rozdrobniono w moździerzu i ponownie sprasowano związek. Gotowy związek został zmielony w młynie kulowym i zmieszany ze związkiem organicznym firmy ESL w celu naniesienia na podłoże. STF35 przebadano w układzie symetrycznym, na podłożu z tlenku ceru domieszkowanym gadolinem (CGO) oraz w układzie ogniwa. Na półogniwie wytworzonym przez National Taipei University of Technology, za pomocą pirolizy aerozolowej, wykonano warstwę ochronną z CGO, zapobiegającą reakcji strontu z YSZ a następnie naniesiono STF35. Tak przygotowane próbki wypieczono w 1000 °C przez 2 h.

Metodyka badań

Zsyntezowany materiał poddano analizie składu fazowego za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) w temperaturze pokojowej. Przewodnictwo elektryczne związku STF35 zmierzono na spieczonej pastylce metodą Van der Pauw w zakresie temperatur 900 °C–200°C. Porowatość wyznaczono w oparciu o prawo Archimedesesa. Za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) z dyspersyjną mikrosondą elektronową (EDX) wykonano zdjęcia próbek symetrycznych oraz ogniwa w przekroju oraz określono stechiometrię związku STF35.

Dyskusja wyników

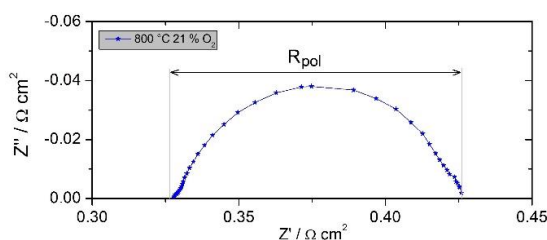
Wykazano, że otrzymany metodą reakcji w fazie stałej tytanian strontu domieszkowany żelazem (STF35) jest czysty fazowo i ma oczekiwaną strukturę regularną. Z analizy Rietvelda zmierzonego widma określono parametr komórki elementarnej ($a = 3.909(1) \text{ \AA}$), lekko odbiegający od wyników literaturowych. Prawdopodobną przyczyną odstępstwa jest niestechiometria podsięci A występująca w przypadku przygotowanego związku (zawartość Sr ~ 0.86).



Rys. 1. Przewodnictwo elektryczne STF35 w funkcji odwrotności temperatury dla różnych ciśnien parcjali tlenu.

W celu określenia wpływu ciśnienia parcjali tlenu na przewodnictwo elektryczne pomiar przewodnictwa wykonany został w atmosferach o różnej zawartości tlenu (21% O_2 , 1% O_2 oraz 0.1% O_2). W 21% O_2 , przewodnictwo STF35 wyniosło blisko $0.1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Rys. 1) w 800 °C. Zgodnie z oczekiwaniami, w zakresie temperatur 900 °C-700 °C zmierzone przewodnictwo jest słabo zależne od temperatury. Poniżej 700 °C energia aktywacji przewodnictwa zdecydowa-

nie wzrasta. Obniżenie zawartości tlenu skutkuje zmniejszeniem wartości przewodnictwa. Zgodnie z akceptowanym obecnie modelem chemii defektów [8], STF35 wykazuje przewodnictwo elektronowe (typu n) w niskich ciśnieniach parcjalnych tlenu, przewodnictwo jonowe (poprzez wakansje oraz jony międzywęzłowe) w średnim ciśnieniu tlenu oraz przewodnictwo dziurowe (typu p) w zakresie wysokich ciśnień parcjalnych. Otrzymane wartości dobrze zgadzają się z proponowanym modelem i danymi literaturowymi.

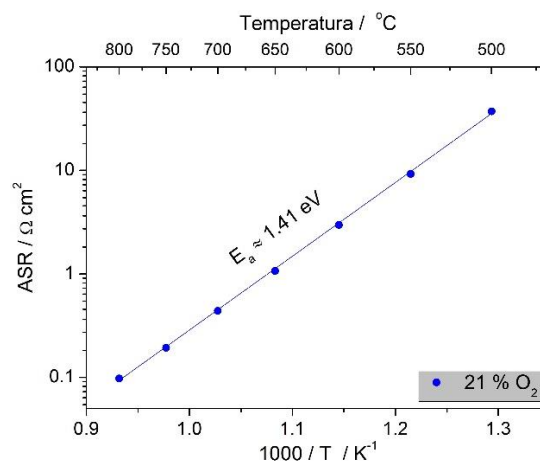


Rys. 2. Przykładowe widmo impedancyjne układu symetrycznego Pt/STF35/CGO/STF35/Pt zmierzone w powietrzu w 800 °C (temperatura spiekania STF35 1000 °C).

Wydajność redukcji tlenu porowatej elektrody STF35 sprawdzono poprzez badania elektrochemiczną spektroskopią impedancyjną w układzie symetrycznych elektrod. Pomiary wykonano w zakresie temperatur 800 °C-400 °C w powietrzu. Otrzymane widmo impedancyjne (wykres Nyquista) przedstawiono na Rys. 2. Wartość rezystancji polaryzacyjnej elektrody (ASR – Area Specific Resistance) wynosi $\sim 100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ i jest porównywalna do analogicznie zmierzonych próbek z powszechnie używanym LSCF ($25\text{--}50 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Zależność temperaturowa parametru ASR, przedstawiona w funkcji odwrotności temperatury przedstawiono na Rys. 3. Temperatura ma znaczący wpływ na proces elektrodowy, obliczona energia aktywacji (ze wzoru Arrheniusa) wynosi 1.41 eV i jest typowa dla procesów elektrodowych zachodzących w porowatych elektrodach tlenowych.

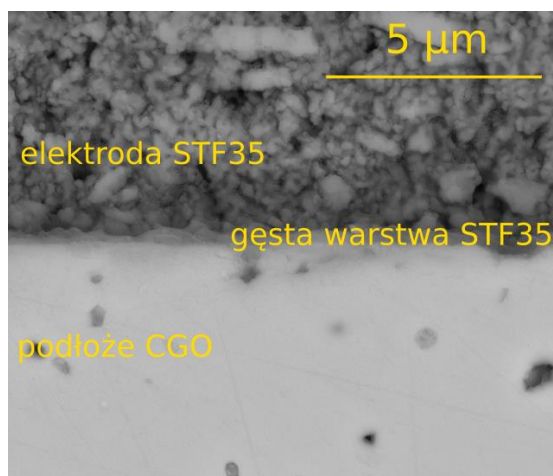
Pomimo ~ 300 krotnie niższego całkowitego przewodnictwa elektrycznego, wydajność procesu redukcji tlenu różni się stosunkowo niewiele. Należy także wspomnieć, iż elektroda LSCF została przygotowana z wykorzystaniem dopracowanej pasty komercyjnej (ESL4421) zawierającej sub-mikrometryczny proszek, natomiast proszek jak i pasta STF35 zostały przygotowane samodzielnie. Prawdopodobnie zmniejszenie rozmiaru ziaren STF35 doprowadzi do

dalszej poprawy parametru ASR. Wyniki wskazują więc na duży potencjał materiału, szczególnie w celach badawczych. Przyszłe badania w układzie elektrod symetrycznym wykonane zostaną w różnych ciśnieniach parcjalnych tlenu, co pozwoli na określenie procesu determinującego wydajność.



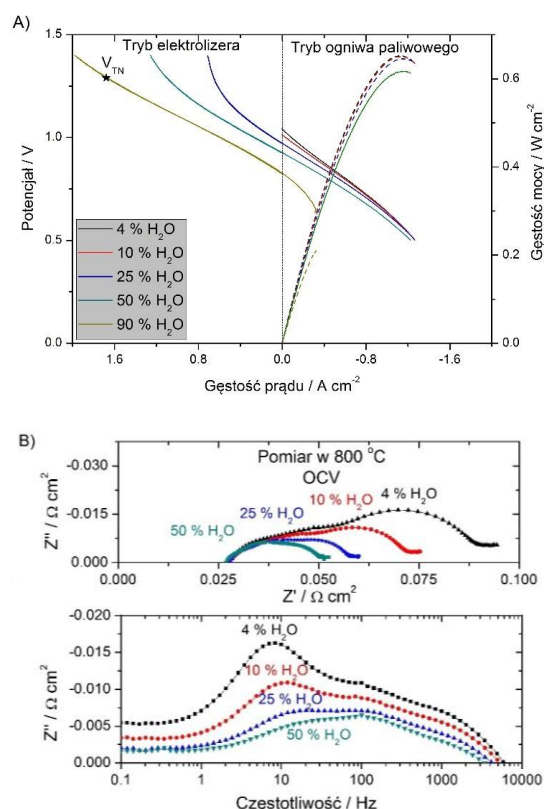
Rys. 3. Zależność rezystancji polaryzacyjnej w funkcji odwrotności temperatury układu symetrycznego Pt/STF35/CGO/STF35/Pt zmierzone w powietrzu w 800 °C (temperatura spiekania STF35 1000 °C).

Rys. 4. Przedstawia zdjęcie wykonane skaningowym mikroskopem elektronowym elektrody STF35 spieczonej w 1000 °C po pomiarze elektrycznym. Między STF35 oraz CGO nie dochodzi do widocznych reakcji. Interfejs wykazuje dobry kontakt elektryczny poprzez utworzenie warstwy dobrze przylegającej do elektrolitu CGO. Dobra wydajność elektrody STF35 została także potwierdzona w konfiguracji ogniw paliwowych, z wykorzystaniem podłoża anodowego z cienkim elektrolitem. Wyniki pomiaru charakterystyki prądowo-napięciowej w temperaturze 800 °C zostały zaprezentowane na Rys. 5. Badania przeprowadzono zarówno dla pracy w trybie ogniw paliwowych jak i elektrolizera. Zależność gęstości mocy w funkcji gęstości prądu dla próbki pracującej w trybie ogniw paliwowych oraz elektrolizera są przedstawione na Rys. 5a. Maksymalna gęstość mocy osiągnięta w trybie pracy ogniw paliwowych w 800 °C ($\text{H}_2 + 4\% \text{H}_2\text{O}$) wyniosła $0.65 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Podczas zwiększania ilości pary aż do 25% gęstość mocy jest stała, dopiero przy 50% H_2O gęstość mocy spada do $0.62 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dla wysokiej zawartości pary wodnej (90% $\text{H}_2\text{O} + 10\% \text{H}_2$) udało się uzyskać gęstość prądu $1.68 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ przy napięciu termoneutralnym (1.29 V).



Rys. 4. Zdjęcie SEM interfejsu między elektrodą porowatą STF35 spieczoną w 1000 °C oraz elektrolitem CGO.

Na Rys. 5b zestawiono widma impedancyjne otrzymane w różnych stężeniach pary wodnej (4%, 10%, 25%, 50%) zmierzone przy napięciu otwartego obwodu (OCV – Open Circuit Voltage).



Rys. 5. Charakterystyka prądowo – napięciowa (a) oraz zmierzone widma impedancyjne przy różnych zawartościach pary wodnej (b).

Wraz z zawartością pary wodnej wyraźnie maleje wkład występujący przy niskich częstotliwościach (8-20 Hz), jest to więc wkład pochodzący od elektrody wodorowej, który stanowi największą część zmierzonej rezystancji. W tym wypadku, można stwierdzić, iż elektroda tlenowa posiada dobrą wydajność w przygotowanym ogniwie.

Bieżące kierunki badań

W celu dokładniejszego poznania zachodzących procesów redukcji tlenu zachodzących na elektrodach STF_x, określona zostanie reakcja ograniczająca wydajność elektrody oraz w następnej kolejności określony zostanie wpływ zawartości żelaza na parametry redukcji tlenu. Powszechnie przyjmuje się, iż dla opracowywanych materiałów procesem ograniczającym wydajność jest adsorpcja tlenu, jednak nie wiadomo dokładnie jakie parametry wpływają na ten proces, wciąż trwa dyskusja na temat roli wielkości współczynnika wymiany powierzchniowej oraz dyfuzji w ciele stałym. Mamy nadzieję, iż przeprowadzone badania pozwolą na lepsze określenie zachodzących procesów.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono wstępne wyniki wykonanych prac badawczych w zakresie opracowania oraz określenia parametrów fizykochemicznych związku $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$. Wyniki wskazują na dobre właściwości materiału w reakcji redukcji tlenu, o dużym znaczeniu dla rozwoju tlenkowych ogniw paliwowych. Pomiarzy dokonane w układzie symetrycznym wykazały rezystancję polaryzacyjną $\sim 100 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ w temperaturze 800 °C. Przygotowane ogniwo paliwowe wykazało moc 0.65 W cm^{-2} oraz dobre parametry pracy w układzie elektrolizera. Badania będą kontynuowane w celu sprawdzenia związków o różnej zawartości żelaza oraz możliwego wpływu modyfikacji powierzchniowych na właściwości katalityczne.

Podziękowania

Autorzy dziękują za współfinansowanie prowadzonych badań przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu 2017/25/B/ST8/02275. Autorzy dziękują również za częściowe finansowanie badań ze środków na statutową działalność naukową Wydziału Elektroniki, Telekomunikacji i Elektroniki, Politechniki Gdańskiej.

Literatura

- [1] J. Molenda, K. Świerczek, W. Zajac, Functional materials for the IT-SOFC, *J. Power Sources*. 173 (2007) 657–670.
- [2] Z. Zhao, L. Liu, X. Zhang, W. Wu, B. Tu, D. Cui, D. Ou, M. Cheng, High and low temperature behaviors of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode operating under $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ - containing atmosphere, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 15361–15370.
- [3] W. Jung, H.L. Tuller, A New Model Describing Solid Oxide Fuel Cell Cathode Kinetics: Model Thin Film $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ Mixed Conducting Oxides - a Case Study, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1184–1191.
- [4] S.B. Adler, Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791–4843.
- [5] J.L. Song, X. Guo, $\text{SrTi}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{O}_3$ nanofibers for oxygen sensing, *Solid State Ionics*. 278 (2015) 26–31.
- [6] R. Oliveira Silva, J. Malzbender, F. Schulze-Küppers, S. Baumann, M. Krüger, O. Guillon, Microstructure and anisotropic mechanical properties of freeze dried $\text{SrTi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ for oxygen transport membrane substrates, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 2774–2783.
- [7] M. Tołczyk, S. Molin, M. Gazda, P. Jasiński, Structural and electrical properties of STF materials for SOFC applications, *Ceram. Mater.* 63 (2011) 151–156.
- [8] A. Rothschild, W. Menesklou, H.L. Tuller, E. Ivers-Tiffée, Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ solid solutions, *Chem. Mater.* 18 (2006) 3651–3659.