



Tlenek cyrkonu stabilizowany itrem jako elektrolit wysokotemperaturowych ogniw paliwowych

E. Waclawik^a, B. Tomiczek^b, G. Matula^b

^a Student Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny
email: waclawik.ewelina@gmail.com

^b Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych
email: grzegorz.matula@polsl.pl, blazej.tomiczek@polsl.pl

Streszczenie: W niniejszym artykule scharakteryzowano ogniwa paliwowe jako alternatywne źródła energii. Zbadano wpływ ciśnienia prasowania i temperatury spiekania tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem, wykorzystywanego jako elektrolit wysokotemperaturowych ogniw paliwowych typu SOFC, na jego strukturę i własności. Proszek poddano prasowaniu i spiekaniu, a następnie zbadano strukturę próbek w skaningowym mikroskopie elektronowym. Na podstawie otrzymanych zdjęć oraz za pomocą programu Image Pro-Premier 9.1 firmy Media Cybernetics wykonano analizę ilościową porów w próbce.

Abstract: In this article were characterized the high-temperature fuel cells as alternative source of energy. Research contains investigation of influence on structure and properties of yttria-stabilized zirconia as an electrolyte of high-temperature fuel cells by differences in compression pressure and sintering temperature. Powder YSZ has been compressed, sintered and examined in scanning electron microscope. Based on images provided by SEM, an analysis of void percentage in the material was carried out with image analysis software Media Cybernetics – Image Pro-Premier 9.1.

Słowa kluczowe: ogniwa paliwowe, SOFC, metalurgia proszków, analiza ilościowa porów

1. WSTĘP

Problemem współczesnej cywilizacji są malejące zasoby paliw kopalnych i rosnące zanieczyszczenie środowiska, co obliguje do poszukiwania jak najbardziej energooszczędnych i proekologicznych rozwiązań, których celem będzie racjonalne i zrównoważone wykorzystanie zasobów energetycznych, z uwzględnieniem odnawialnych i alternatywnych źródeł energii.

Mimo niezaprzeczalnych zalet tradycyjnych technologii wytwarzania energii elektrycznej w elektrowniach stacjonarnych, które zasilane są paliwami stałymi, płynnymi czy gazem ziemnym, całkowite przejście do technologii odnawialnych wykorzystujących energię słoneczną, wiatrową lub wodną, jest obecnie niemożliwe ze względów ekonomicznych.

Ogniwa paliwowe pozwalają na efektywne wykorzystanie paliw zasilających tradycyjne urządzenia oraz pozwalają na znaczne obniżenie poziomu emisji gazów cieplarnianych. Ze względu na wysoką wydajność oraz niewielkie ograniczenia dotyczące rodzaju i czystości paliwa najpowszechniej stosowanymi obecnie, są stało-tlenkowe ogniwa paliwowe SOFC (ang. *Solid Oxide Fuel Cell*). Ponadto, ogniwa te umożliwiają łatwe odzyskanie ciepła. Ogniwa paliwowe typu SOFC, charakteryzują się budową modułową, co umożliwia wykonanie ogniw o różnych wielkościach. Jedną z metod wytwarzania elementów ogniw paliwowych jest metalurgia proszków, która obejmuje wytwarzanie i scalanie proszków bez konieczności wprowadzania materiału w stan ciekły.

2. CHARAKTERYSTYKA OGNIW PALIWOWYCH

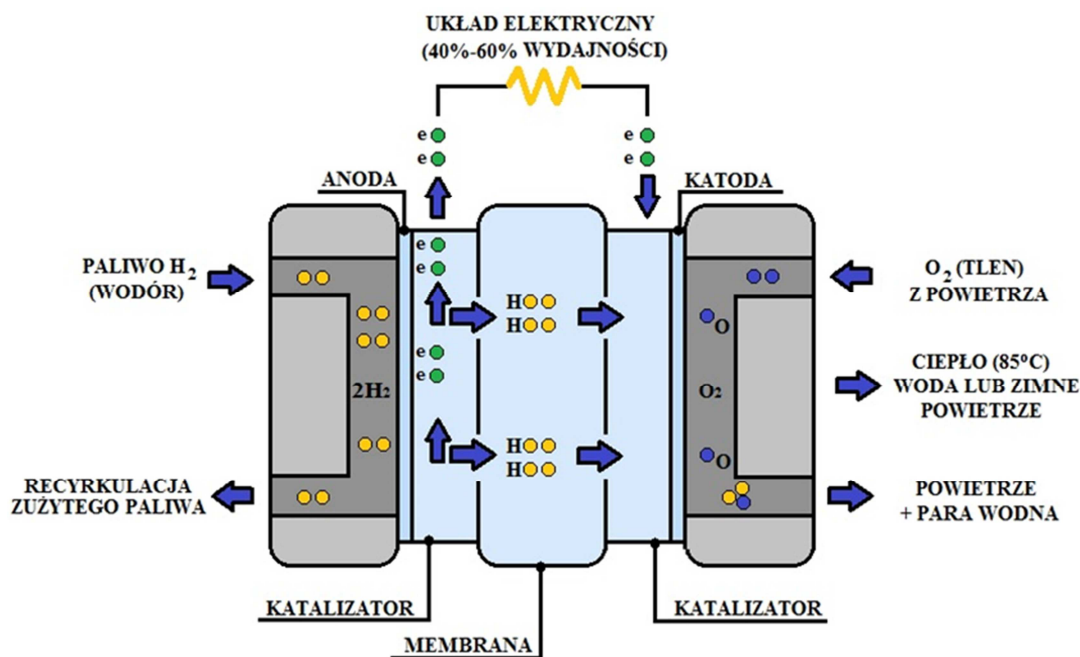
Ogniwa paliwowe to urządzenia przetwarzające energię chemiczną na elektryczną, w których generowanie prądu zachodzi izotermicznie, bez płomienia. Ogniwo paliwowe (rys. 1) składa się z anody, na której następuje utlenianie paliwa (węgla, wodoru, metanolu, itp.), katody, gdzie następuje redukcja utleniacza (np. tlenu, chloru) oraz elektrolitu o przewodzeniu jonowym, dzięki czemu w obwodzie zewnętrznym płynie prąd. W ogniwach paliwowych, zawierających katalizatory, utleniacz i paliwo (w postaci gazowej) są doprowadzane w sposób ciągły. Na katodzie, następuje połączenie tlenu z wodą, zgodnie z reakcją [1,2]:



Wynikiem reakcji wodoru z grupą wodorotlenową, jest woda, która powstaje na anodzie:



Reakcję całkowitą, która jest reakcją odwrotną do elektrolizy, przedstawia równanie:



Rysunek 1. Schemat ogniwa paliwowego – zasada działania [3]

Figure 1. Diagram of a fuel cell – principle of operation [3]

Zamiana energii chemicznej paliwa na energię elektryczną w ogniwie paliwowym następuje z pominięciem ciepła, dlatego dla ogniw paliwowych nie obowiązuje II zasada termodynamiki. W konsekwencji oznacza to, że przy danych temperaturach źródeł ciepła można uzyskać sprawności wyższe niż w obiegu Carnota, który jest procesem kołowym, składającym się z dwóch przemian izotermicznych i dwóch przemian adiabatycznych [1,2].

Porównując ogniwa paliwowe do innych konwencjonalnych źródeł energii stosowanych w elektrowniach i biorąc pod uwagę poziom emisji szkodliwych substancji do środowiska, można stwierdzić, że są one proekologiczne. W tabelicy 1 porównano poziom emisji szkodliwych substancji (gazów i pyłów) powstających w wyniku spalania paliw stosowanych w elektrowniach, gdzie symbol NO_x oznacza mieszaninę tlenków azotu o niezdefiniowanym składzie [1].

Tablica 1. Porównanie poziomu emisji szkodliwych substancji powstających w wyniku spalania różnych paliw, w $\text{kg}/1000\text{kW}\cdot\text{h}$ [1,3÷6]

Table 1. Comparing the level of emissions resulting from the combustion of various fuels, unit $\text{kg}/1000\text{kW}\cdot\text{h}$ [1,3÷6]

Emitowane zanieczyszczenie	Paliwo stosowane w elektrowni			
	Węgiel kamienny	Ropa naftowa	Gaz ziemny + lpg	Ogniwo paliwowe
SO_2	16	12	0,8	$3\cdot 10^{-4}$
NO_x	4	4	2	0,139÷0,236
Węglowodory	11,5	6	2,5	0,031÷0,225
Cząstki stałe	1	0,8	0,5	$5\cdot 10^{-5}$

W wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych typu SOFC (ang. *Solid Oxide Fuel Cells*), pracujących w zakresie temperatur $650\div 1000^\circ\text{C}$, elektrolit stanowi warstwa ceramiczna z tlenku cyrkonu ZrO_2 stabilizowanego itrem Y_2O_3 , anodą jest porowaty spiek niklowy Ni-ZrO_2 , lub cyrkonowy Co-ZrO_2 , natomiast katodą magnez domieszkowany LaMnO_3 . W ogniwach tego typu sprawność przetwarzania energii wynosi $45\div 85\%$, a paliwem jest wodór, gaz LPG, kwasy hydrokarbonowe, metanol lub metan [2÷3, 7÷8].

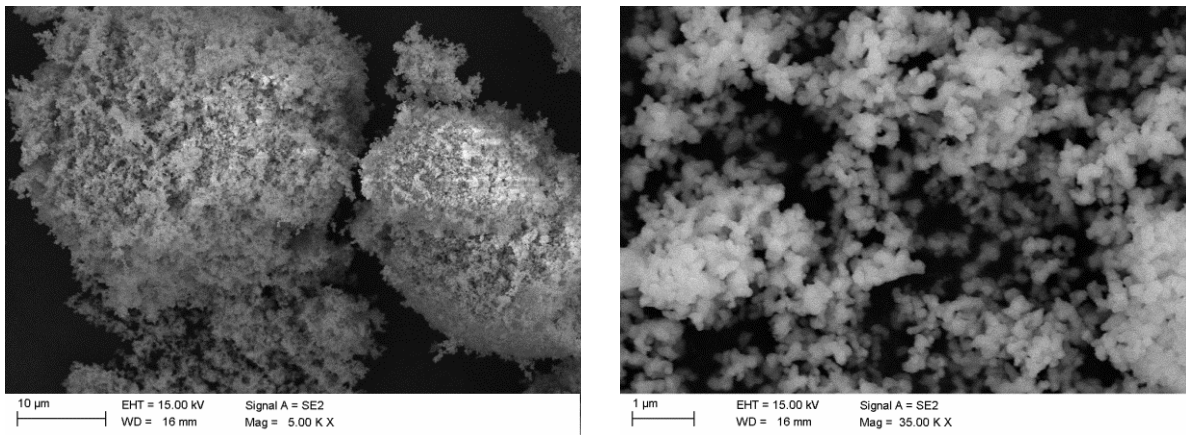
3. BADANIA

Materiał do badań stanowił sproszkowany tlenek cyrkonu stabilizowany itrem (YSZ), firmy TOSOH (Japonia).

Na podstawie zdjęć z mikroskopu skaningowego (rys. 2) określono średnią wielkość cząstek proszku, która wynosi ok. $0,2\ \mu\text{m}$. Ponadto stwierdzono, że badany proszek firmy Tosoh, występuje w postaci aglomeratów o wielkości kilkudziesięciu mikrometrów.

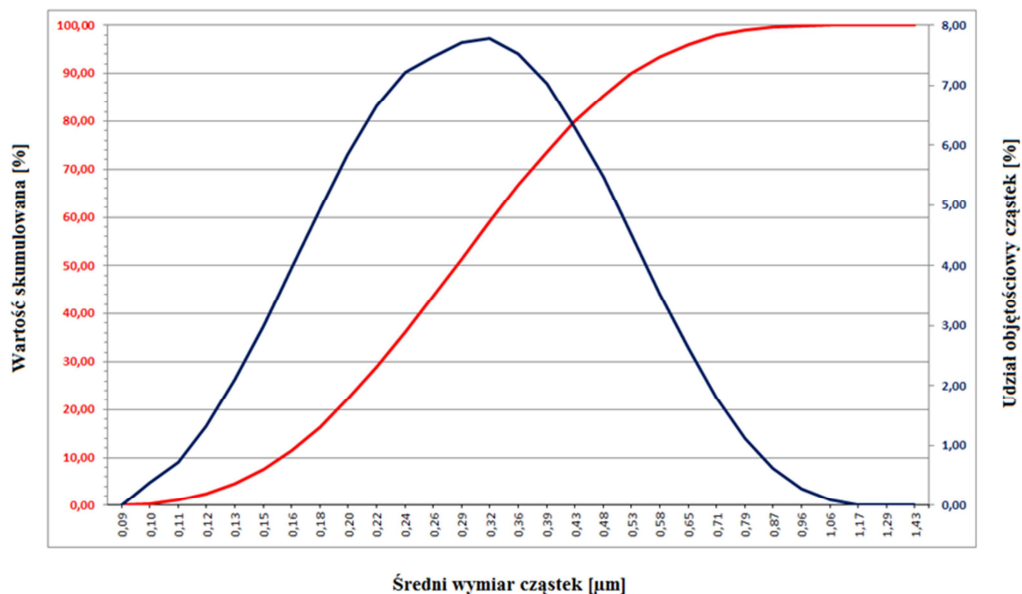
W celu uzyskania informacji o średniej wielkości cząstek proszków zrealizowano badania na urządzeniu Analysette 22 firmy FRITSCH. Wykres pomiaru średniej wielkości cząstek przedstawiono na rysunku 3.

Kolejnym etapem badań był pomiar gęstości proszku, który zrealizowano na piknometrze helowym AccuPyc 1340 firmy MICROMERITICS, przy ciśnieniu wynoszącym $0,13\ \text{MPa}$. Na podstawie wykonanych badań stwierdzono, że gęstość badanego proszku wynosi $5,87\ \text{g}/\text{cm}^3$.



Rysunek 2. Proszek YSZ firmy Tosoh (SEM)

Figure 2. YSZ powder from Tosoh (SEM)



Rysunek 3. Wykres zależności średniej wielkości cząstek proszku YSZ od ich udziału objętościowego

Figure 3. Graph of the relationship average particle size of the YSZ powder the volume fraction

Do procesu prasowania odważano 1 gram proszku, który następnie umieszczano w matrycy i prasowano pod zadaniem ciśnieniem przez 10 sekund. Proszek formowano w matrycy o kształcie walca, którego średnica wewnętrzna wynosiła $\varnothing 11$ mm na prasie firmy Fontune Presses. W tabelicy 2 zestawiono zastosowane podczas prasowania wartości siły i odpowiadające im ciśnienia.

Wypraski podzielono na trzy grupy w zależności od temperatury spiekania: 1400, 1450, 1500°C. Nagrzewanie pieca przebiegało z szybkością 5°C/minutę, próbki poddano spiekaniu przez 2 godziny, studzenie próbek – z piecem.

Tablica 2. Ciśnienie prasowania proszków

Table 2. Powder compaction pressure

Ciśnienie prasowania, MPa	Siła prasowania, kN
200	19
300	28,5
400	38
500	47,5
600	57

Kolejnym etapem badań było zważenie próbek po spiekaniu, pomiar ich średnicy oraz badanie gęstości. W tablicy 3 przedstawiono wyniki badań próbek po spiekaniu, tj.: wartość procentową skurczu oraz odchylenie standardowe gęstości. Analizując wyniki, zaobserwowano, iż zwiększenie temperatury spiekania tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem, powoduje wzrost gęstości próbki. Ze względu na kolosalną różnicę w odchyleniu standardowym gęstości dla próbki prasowanej pod ciśnieniem 600 MPa i spiekanej w temperaturze 1400°C, wynik został pominięty. Największa wartość procentowa skurczu, wynosząca 25,77% wystąpiła w próbkach prasowanych pod ciśnieniem 400 MPa i spiekanych w temperaturze 1500°C.

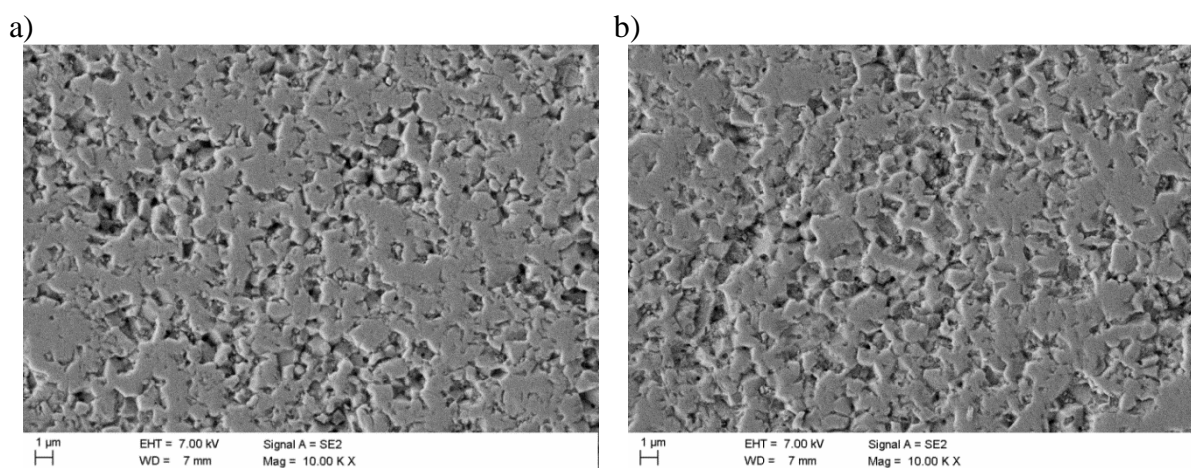
Tablica 3. Wyniki badań próbek po spiekaniu

Table 3. The results of tests on samples after the sintering

Lp.	Ciśnienie prasowania, MPa	Temperatura spiekania, °C	Wartość procentowa skurczu, %	Średnia gęstość, g/cm ³	Odchylenie standardowe gęstości, g/cm ³
1	200	1400	24,05	5,45	0,013
2	300	1400	22,91	5,74	0,005
3	400	1400	22,23	5,76	0,012
4	500	1400	21,32	5,81	0,010
5	600	1400	21,18	5,87	0,442
6	200	1450	24,41	5,89	0,007
7	300	1450	23,45	5,94	0,007
8	400	1450	22,23	5,75	0,005
9	500	1450	21,73	5,95	0,002
10	600	1450	21,18	5,83	0,001
11	200	1500	23,00	6,01	0,017
12	300	1500	23,64	5,84	0,007
13	400	1500	25,77	5,81	0,010
14	500	1500	21,95	5,93	0,017
15	600	1500	22,45	5,91	0,010

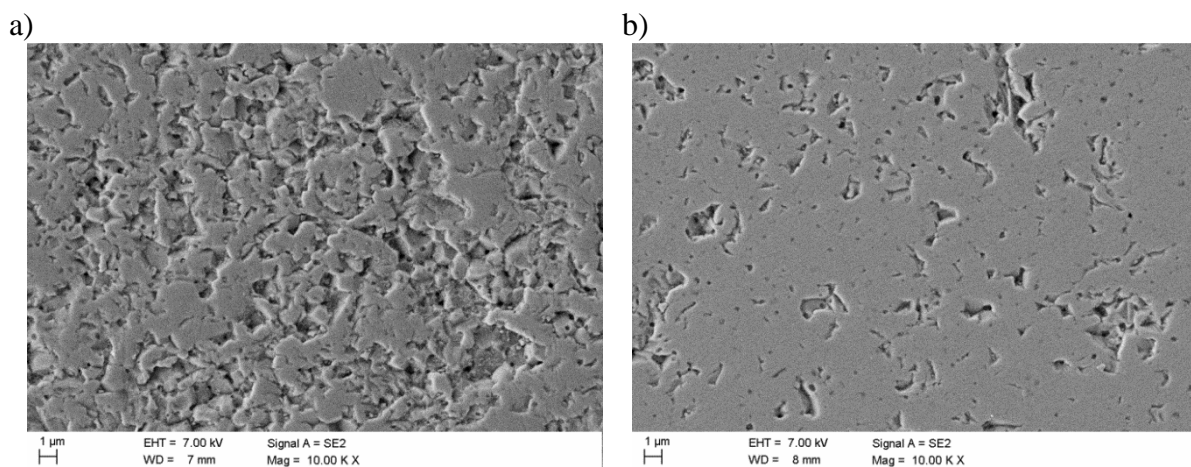
Następnie, próbki przygotowano do badań w skaningowym mikroskopie elektronowym.

Na rysunkach 4÷8 przedstawiono zdjęcia wykonane w elektronowym mikroskopie skaningowym, obrazujące strukturę spiekane go tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem, różniące się ciśnieniem prasowania oraz temperaturą spiekania. Analizując poniższe zdjęcia, można zauważyć, że im wyższa temperatura spiekania, tym bardziej jednorodna struktura próbki. Na rysunkach 7 i 8, uwidocznione są granice ziarn, dzięki którym można określić ich średnią wielkość, która dla wyprasek spiekanych w temperaturze 1500°C wynosi ok. 10 µm. Na podstawie poniższych zdjęć przeprowadzono analizę ilościową udziału porów w poszczególnych próbkach.



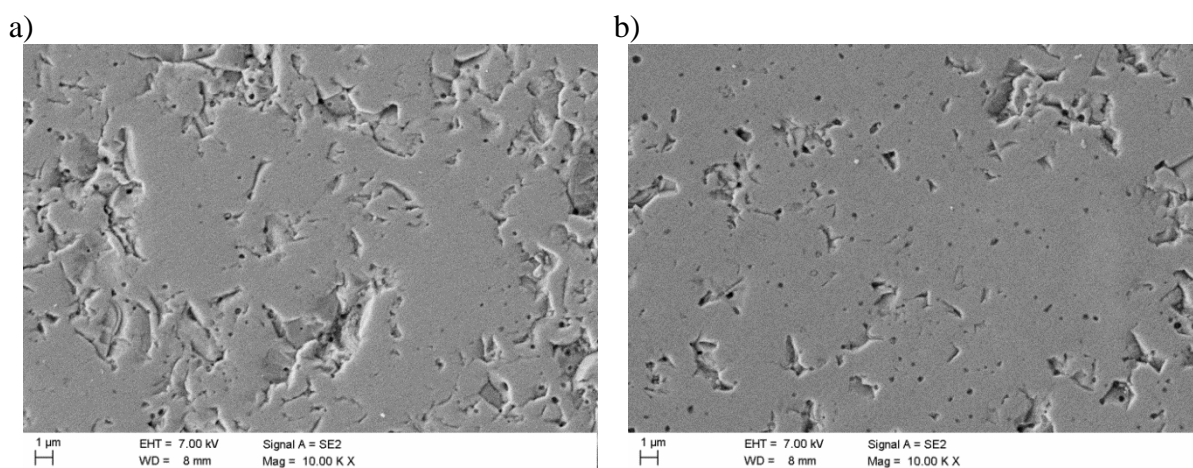
Rysunek 4. Struktura spieku YSZ formowanego przez prasowanie pod ciśnieniem a) 200 MPa, i spiekane go w temperaturze 1400°C, b) 400 MPa i spiekane go w temperaturze 1400°C

Figure 4. YSZ a sintered structure formed by compressing under the pressure of a) 200 MPa and sintered at 1400°C, b) 400 MPa and sintered at 1400°C



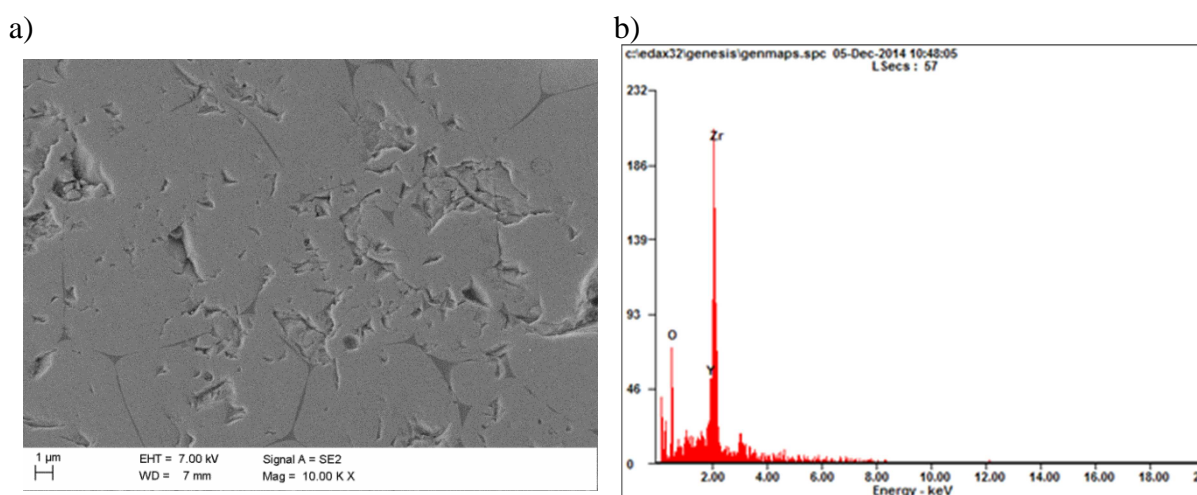
Rysunek 5. Struktura spieku YSZ formowanego przez prasowanie pod ciśnieniem a) 600 MPa, i spiekane go w temperaturze 1400°C, b) 200 MPa i spiekane go w temperaturze 1450°C

Figure 5. YSZ a sintered structure formed by compressing under the pressure of a) 600 MPa and sintered at 1400°C, b) 200 MPa and sintered at 1450°C



Rysunek 6. Struktura spieku YSZ formowanego przez prasowanie pod ciśnieniem a) 400 MPa, i spiekanego w temperaturze 1450°C, b) 600 MPa i spiekanego w temperaturze 1450°C
Figure 6. YSZ a sintered structure formed by compressing under the pressure of a) 400 MPa and sintered at 1450°C, b) 600 MPa and sintered at 1450°C

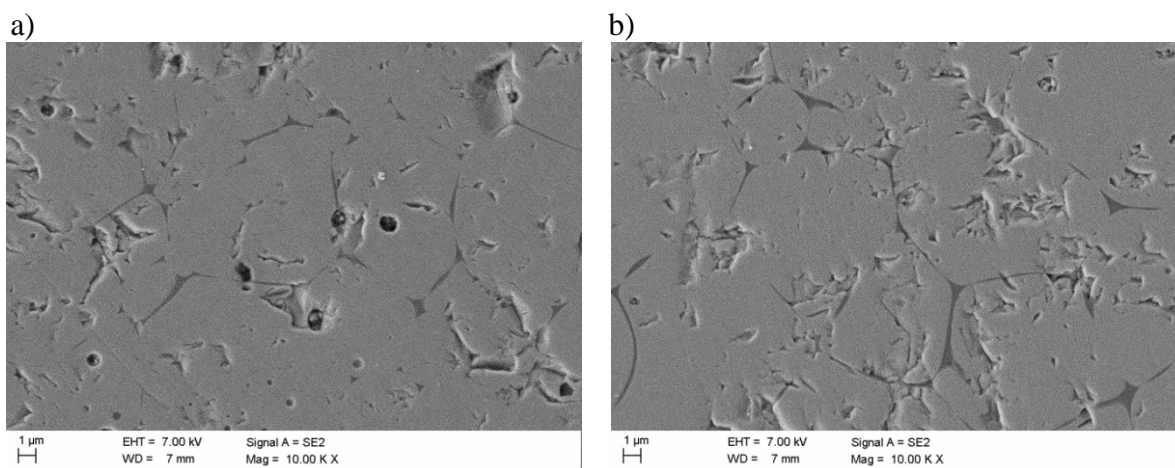
Analizę składu chemicznego EDS wykonano dla próbki prasowanej pod ciśnieniem 200 MPa i spiekanego w temperaturze 1500°C. Stwierdzono, że w badanej próbce występują następujące pierwiastki: Zr, O, Y (rys. 7b).



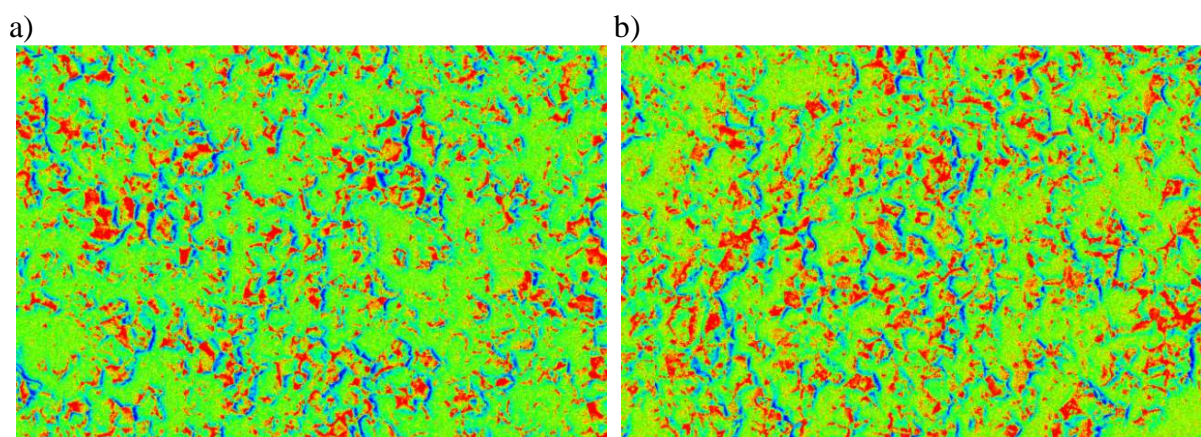
Rysunek 7. Struktura spieku YSZ formowanego przez prasowanie pod ciśnieniem a) 200 MPa, i spiekanego w temperaturze 1500°C, b) analiza składu chemicznego EDS dla badanej próbki
Figure 7. YSZ a sintered structure formed by compressing under the pressure of a) 200 MPa and sintered at 1500°C, b) analysis EDS

Celem analizy ilościowej porowatości spieków było określenie ich procentowej zawartości w analizowanym obrazie. W tym celu wykorzystano program Image-Pro Premier firmy

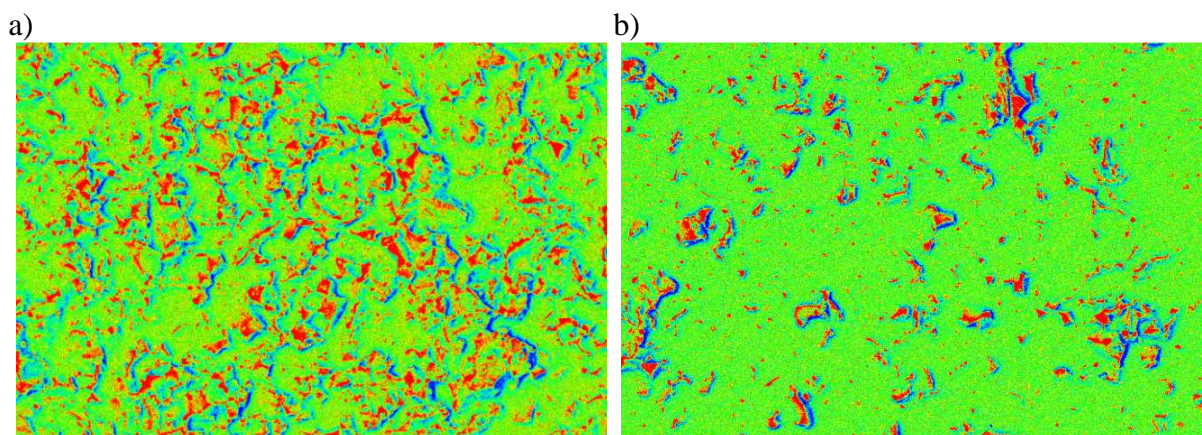
Media Cybernetics. Do analizy wykorzystano monochromatyczny obraz z mikroskopu SEM oraz obraz z nałożonymi sztucznymi barwami (rys. 9÷13), gdzie czerwona barwa wskazuje pory. Do wydzielenia obszarów porów zastosowano metodę progowania jasności, w której jako zakres jasności odpowiadający obszarom porów przyjęto 0÷109. Oprócz obszarów uznanych jako odpowiadające porom, w tle wydzielono także drobne, czerwone obszary będące artefaktami. W celu usunięcia artefaktów przyjęto, że dalszej analizie poddane zostaną wydzielone obiekty o polu powierzchni $\geq 0,01 \mu\text{m}^2$, zaś mniejsze zostaną odrzucone.



Rysunek 8. Struktura spieku YSZ formowanego przez prasowanie pod ciśnieniem a) 400 MPa, i spiekanego w temperaturze 1500°C, b) 600 MPa i spiekanego w temperaturze 1500°C
Figure 8. YSZ a sintered structure formed by compressing under the pressure of a) 400 MPa and sintered at 1500°C, b) 600 MPa and sintered at 1500°C

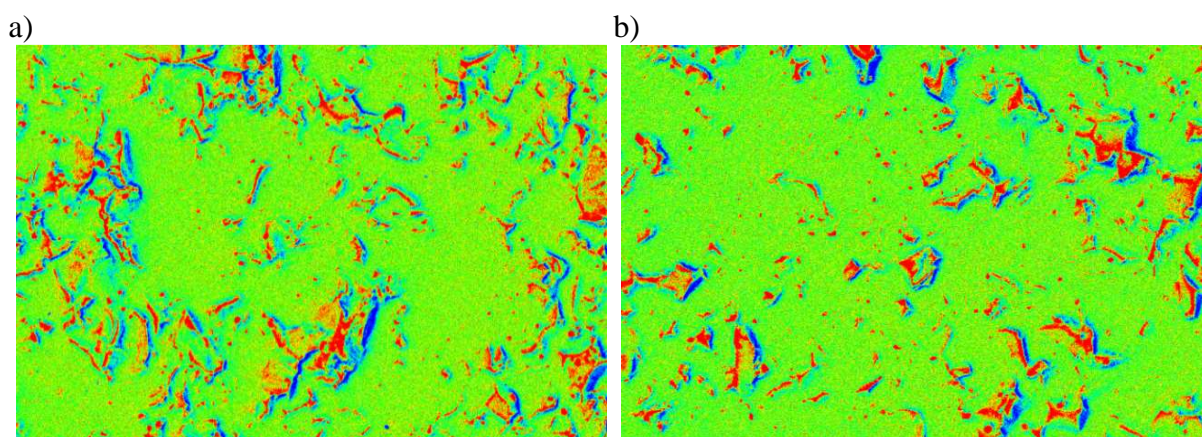


Rysunek 9. Struktura spieku YSZ formowanego przez prasowanie pod ciśnieniem a) 200 MPa i spiekanego w temperaturze 1400°C po nałożeniu sztucznych barw, b) 400 MPa i spiekanego w temperaturze 1400°C po nałożeniu sztucznych barw
Figure 9. YSZ a sintered structure formed by compressing under the pressure of a) 600 MPa and sintered at 1400°C, after application of artificial colors, b) 600 MPa and sintered at 1400°C, after application of artificial colors



Rysunek 10. Struktura spieku YSZ formowanego przez prasowanie pod ciśnieniem a) 600 MPa i spiekanego w temperaturze 1400°C po nałożeniu sztucznych barw, b) 200 MPa i spiekanego w temperaturze 1450°C po nałożeniu sztucznych barw

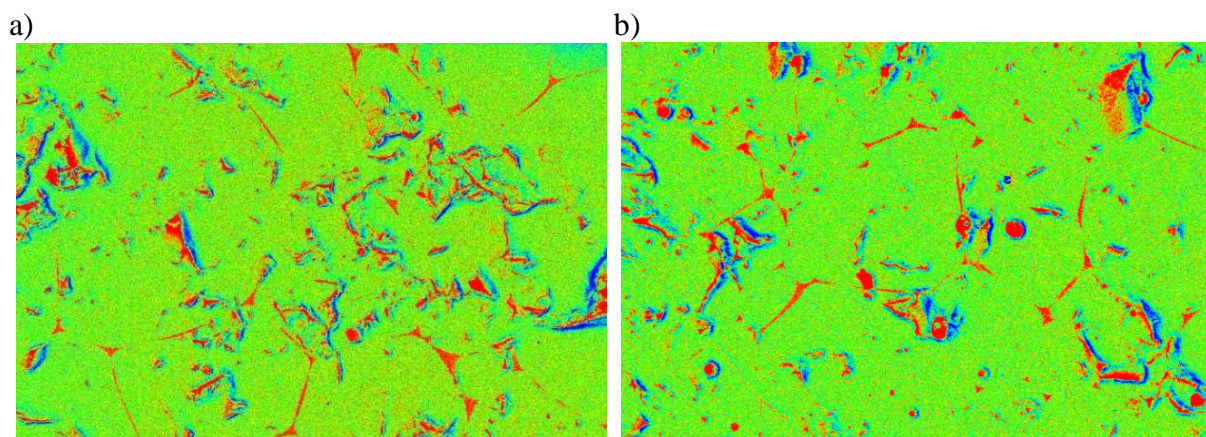
Figure 10. YSZ a sintered structure formed by compressing under the pressure of a) 600 MPa and sintered at 1400°C, after application of artificial colors, b) 600 MPa and sintered at 1400°C, after application of artificial colors



Rysunek 11. Struktura spieku YSZ formowanego przez prasowanie pod ciśnieniem a) 400 MPa i spiekanego w temperaturze 1450°C po nałożeniu sztucznych barw, b) 600 MPa i spiekanego w temperaturze 1400°C po nałożeniu sztucznych barw

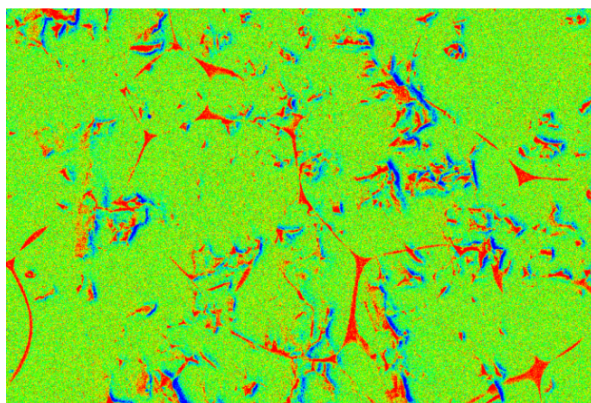
Figure 11. YSZ a sintered structure formed by compressing under the pressure of a) 600 MPa and sintered at 1400°C, after application of artificial colors, b) 600 MPa and sintered at 1400°C, after application of artificial colors

Obiekty wydzielone w wyniku progowania jasności poddano pomiarom. Dla każdego obiektu zmierzono wielkość jego pola powierzchni, stosunek osi równoważnej elipsy oraz współczynnik zawartości w polu widzenia, którego suma wartości wszystkich obiektów dała szukaną globalną procentową zawartość obszarów w analizowanym obrazie. Ze względu na nierównomierność tła badanego obrazu poddano go odszumianiu „low-pass”, po czym powtórzono wszystkie pomiary oraz analizy. Wyniki ilościowej analizy udziału porów w próbkach zestawione zostały w tablicy 4.



Rysunek 12. Struktura spieku YSZ formowanego przez prasowanie pod ciśnieniem a) 200 MPa i spiekanego w temperaturze 1500°C po nałożeniu sztucznych barw, b) 400 MPa i spiekanego w temperaturze 1500°C po nałożeniu sztucznych barw

Figure 12. YSZ a sintered structure formed by compressing under the pressure of a) 600 MPa and sintered at 1400°C, after application of artificial colors, b) 600 MPa and sintered at 1400°C, after application of artificial colors



Rysunek 13. Struktura spieku YSZ formowanego przez prasowanie pod ciśnieniem 600 MPa i spiekanego w temperaturze 1500°C po nałożeniu sztucznych barw

Figure 13. YSZ a sintered structure formed by compressing under the pressure of 600 MPa and sintered at 1400°C, after application of artificial colors

Porównując zdjęcia wykonane w skaningowym mikroskopie elektronowym, po wprowadzeniu sztucznych barw zauważono, że struktura próbki prasowanej pod ciśnieniem 600 MPa i spiekanej w temperaturze 1500°C jest najbardziej jednorodna, w porównaniu z pozostałymi. Potwierdza to również badanie zawartości procentowej porów w próbce, która wynosi 5,09%.

Tablica 4. Wyniki analizy ilościowej udziału porów

Table 4. Results of quantitative analysis pore participation

Ciśnienie prasowania, MPa	Temperatura spiekania, °C	Zawartość procentowa porów w próbce, %
200	1400	23,49
400	1400	27,41
600	1400	25,20
200	1450	5,55
400	1450	5,74
600	1450	7,09
200	1500	6,70
400	1500	6,16
600	1500	5,09

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W dobie wyczerpujących się paliw kopalnych, ogniwa paliwowe zajmują istotną rolę wśród źródeł energii odnawialnej. Zainteresowanie ogniwami paliwowymi typu SOFC, jest coraz większe, ze względu na ich wysoką sprawność przetwarzania energii, niskie koszty eksploatacji oraz przyjazny wpływ na środowisko. Ze względu na ich ekologiczność, wiodący producenci samochodów podążający za nowatorskimi rozwiązaniami, prowadzą zaawansowane testy dotyczące pojazdów napędzanych ogniwami paliwowymi. Szybki rozwój technologii ogniw paliwowych kieruje się w stronę obniżenia kosztów ich budowy oraz zastosowania tych urządzeń na szeroką skalę.

Materiał elektrolitowy wykorzystywany w ogniwach paliwowych typu SOFC, powinien wykazywać stabilność w środowiskach redukcyjnych oraz duże przewodnictwo jonowe w wysokiej temperaturze. Na podstawie badań w piknometrze helowym dowiedziono, że tlenek cyrkonu stabilizowany itrem prasowany pod ciśnieniem 200 MPa i spiekany w temperaturze 1500°C, charakteryzuje się największą gęstością spośród badanych próbek wynoszącą 6,01 g/cm³. Średnia wartość gęstości dla próbek spiekanych w temperaturze 1500°C wynosi 5,9 g/cm³, natomiast w temperaturze 1400°C, wynosi 5,73 g/cm³. Oznacza to, że wartość gęstości tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem rośnie wraz ze wzrostem temperatury spiekania. Analiza zdjęć z mikroskopu skaningowego, przy wykorzystaniu opcji nakładania sztucznych barw w oprogramowaniu Image-Pro Premier firmy Media Cybernetics potwierdziła, że próbki prasowane pod ciśnieniem 600 MPa i spiekane w temperaturze 1500°C charakteryzują się najmniejszą porowatością wynoszącą 5,09%. Wartość ta jest istotna w przypadku, gdy element ma spełniać funkcję elektrolitu w wysokotemperaturowym ogniwie paliwowym. Największym skurczem, wynoszącym 25,77% charakteryzuje się tlenek cyrkonu stabilizowany itrem prasowany pod ciśnieniem 400 MPa i spiekany w temperaturze 1500°C. Obserwacje granic ziarn realizowane w skaningowym mikroskopie elektronowym pozwoliły oszacować, że wielkość ziarn w próbkach spiekanych w temperaturze 1500°C wynosi ok. 10 μm.

LITERATURA

1. G. Jastrzębska, Odnawialne źródła energii i pojazdy proekologiczne, Wyd. 2, WNT, Warszawa, 2009.
2. J. Cieśliński, J. Mikielwicz, Niekonwencjonalne źródła energii, Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, Gdańsk, 1996.
3. W.M. Lewandowski, Proekologiczne odnawialne źródła energii, WNT, Warszawa, 2006.
4. J. Kucowski, D. Laudyn, M. Przekwas, Energetyka a ochrona środowiska, WNT, Warszawa, 1997.
5. Z. Ciok, Ochrona środowiska w elektroenergetyce. Podstawowe problemy współczesnej techniki, PWN, Warszawa, 2001.
6. J. Piszczek, A. Osicki, P. Kukla, Sposoby obliczania stanu wyjściowego i efektu ekologicznego, Fundacja na rzecz efektywnego wykorzystania energii, Katowice, 2010.
7. EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook, 7th Edition, Morgantown, 2004.
8. G. Matula, T. Jardiel, R. Jimenez, B. Levenfeld, A. Varez, Microstructure, mechanical and electrical properties of Ni-YSZ anode supported solid oxide fuel cells, Archives of Materials Science and Engineering 32/1 (2008) 21-25.