

Sinteza katodnega materiala za visokotemperaturne gorivne celice

Synthesis of cathode materials for SOFC

Danjela Kuščer, Marko Hrovat, Janez Holc, Drago Kolar, Dimitrij Sušnik, Institut Jožef Stefan, Univerza v Ljubljani, Jamova 39, Ljubljana, Slovenija

Sintetizirali smo perovskitne materiale na osnovi nedopiranega in s SrO dopiranega LaMnO_3 , ki se uporabljajo za katode gorivnih celic s trdnim elektrolitom. Z rentgensko praškovo analizo smo preiskovali vpliv načina priprave na fazno sestavo sintetiziranih spojin. Ugotovili smo, da z dobro homogenizacijo izhodnih prahov lahko že pri temperaturah žganja do 1200°C dobimo čiste spojine, ki so uporabne za izdelavo katodnega materiala. Mikrostrukture smo posneli na elektronskem vrstičnem mikroskopu. Izmerili smo termične razteznostne koeficiente in odvisnosti upornosti od temperature ter posneli krivulje sintranja.

Ključne besede: visoko temperaturne gorivne celice, perovskitne katode, sinteza, LaMnO_3

Perovskite materials for the solid oxide fuel cells, based on undoped and SrO doped LaMnO_3 were synthesized. X-ray powder diffraction analysis was used for the evaluation of preparation procedures on the phase composition of synthesized compounds. Thorough homogenisation of starting materials (SrCO_3 , MnO_2 in $\text{La}(\text{OH})_3$) is needed to synthesise single phase perovskites. Microstructures were examined by scanning electron microscope. Thermal expansion coefficients and resistivity vs. temperature were measured.

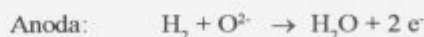
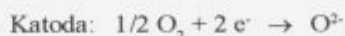
Key words: Solid oxide fuel cells, perovskite cathodes, synthesis, LaMnO_3

1 Uvod

Gorivna celica je element, ki pretvarja kemijsko energijo goriva neposredno v električno energijo. V raziskave in razvoj gorivnih celic se na svetu investira približno eno milijardo USD letno. Visokotemperaturne gorivne celice s trdnim oksidnim elektrolitom (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) delujejo pri temperaturah do 1000°C . Njihove prednosti so visok izkoristek, 50-60% in razmeroma dolga življenjska doba, do 50000 ur. Dušikovi oksidi se ne tvorijo in količina nastalega CO_2 za kWh je za približno 50% manjša kot pri "klasičnem" pridobivanju električne energije v termoelektrarnah to je pri pretvorbi kemijske energije v mehansko in nato električno¹⁻⁴.

Trdni elektrolit je z Y_2O_3 stabilizirana ZrO_2 keramika. Ionska prevodnost ZrO_2 (8% Y_2O_3) je približno $0,09 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ pri 1000°C . Na strani katode kisik sprejme elektrone in kot ion potuje skozi gosto ZrO_2 keramiko. Kisikovi ioni elektrone oddajo na strani anode in reagirajo z gorivom, ki je običajno vodik ali mešanica vodika in ogljikovega monoksida. Oksidant prihaja na katodo, reductent, to je gorivo, pa na anodo. Preko elektrolita, ki preprečuje neposredno mešanje oksidanta in goriva, prehajajo kisikovi ioni zaradi gradienta koncentracije kisika

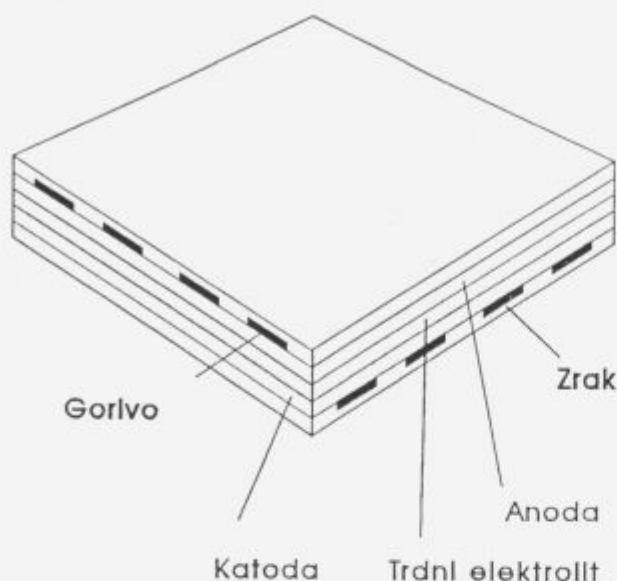
od katode k anodi, v nasprotni smeri pa poteka tok elektronov. Elektrodne reakcije so sledeče:



Shema ene od možnih izvedb visokotemperaturne gorivne celice s trdnim oksidnim elektrolitom je prikazana na sliki 1. Pri takšni ploščati konstrukciji zrak teče po kanalih ob katodi, gorivo pa ob anodi.

Zaradi visoke temperature delovanja gorivnih celic s trdnim elektrolitom se lahko za elektrodo na oksidirajoči strani (katoda) uporabljajo samo plemenite kovine, na primer platina, ali pa oksidi z nizko električno upornostjo. Pri uporabi platine je problem dolgoročna stabilnost električnih lastnosti ter izparevanje, predvsem pa visoka cena. Zato se za katodo danes v glavnem preiskujejo (pol)prevodni oksidi - perovskiti - na osnovi LaCoO_3 in LaMnO_3 , dopirani s kalcijem ali stroncijem^{1,5,6}.

Elektroda mora imeti nizko specifično upornost, biti mora porozna, da prepušča kisik do trdnega elektrolita. Tudi koeficient termičnega raztezka mora biti blizu koeficientu raztezka keramičnega elektrolita.



Slika 1: Shema ploščate visokotemperaturne gorivne celice s trdnim oksidnim elektrolitom. Zrak teče po kanalih ob katodi, gorivo pa ob anodi¹.

Figure 1: Schematic representation of high temperature solid electrolyte fuel cell. Air flow through opening within cathode and fuel within anode.

V tem delu opisujemo sintezo in meritve nekaterih lastnosti LaMnO_3 in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ katodnih materialov.

2 Eksperimentalno delo

LaMnO_3 in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ smo sintetizirali iz MnO_2 (Ventron 99.9%), $\text{La}(\text{OH})_3$ (Ventron 99.9%) in SrCO_3 (Ventron 99.99%). Prahove smo homogenizirali v izopropil alkoholu na dva načina: v ahatni tarilnici in krogelnem planetarnem mlinu. Tablete smo stisnili s pritiskom 100 MPa in jih kalcinirali štiri ure pri 1000°C. Po kalcinaciji smo material zmelali in ponovno stisnili tablete, ki smo jih žgali 20 ur pri 1200°C.

Fazno sestavo smo analizirali z rentgensko praškovo analizo z difraktometrom Philips. Krivulje zgoščevanja žganih materialov smo posneli s segrevalnim mikroskopom Leitz do 1600°C. Hitrost segrevanja je bila 10K/minuto. Mikrostrukture poliranih vzorcev smo posneli z vrstičnim elektronskim mikroskopom Jeol. Izmerili smo koeficiente termičnega raztezka z aparaturo Netzsch in odvisnost električne upornosti od temperature v območju od sobne temperature do 900°C.

3 Rezultati in diskusija

V tabeli 1 so zbrani rezultati rentgenske praškove analize vzorcev, ki so bili pripravljani s homogenizacijo v ahatni tarilnici ali planetarnem mlinu. Iz faze sestave vzorcev je razvidno, kako pomembna je temeljita homogenizacija izhodnih prahov, če želimo pri relativno nizki temperaturi žganja (1200°C) sintetizirati čiste spojine⁷. Literatura navaja, da so potrebne za pripravo perovskitov iz oksidov višje temperature, od 1300 do 1450°C. Kot je razvidno iz tabele

1, perovskiti v našem primeru pa nastanejo že po 20 urnem žganju pri 1200°C

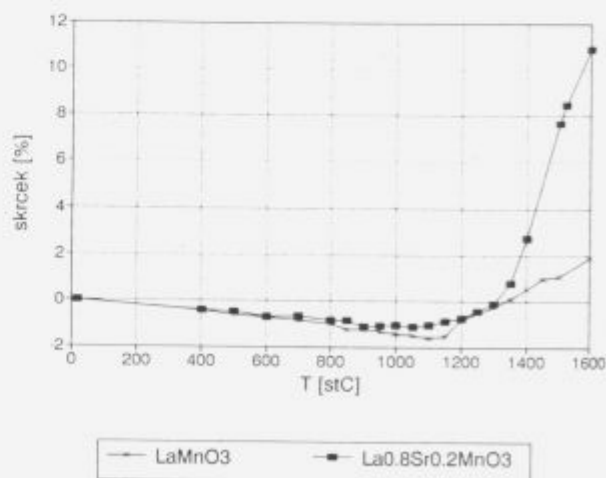
Izmerjeni termični razteznostni koeficient LaMnO_3 je $10.6 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ $12.3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$, kar se ujema s podatki iz literature⁶. Dodatek SrO namreč poveča termični razteznostni koeficient LaMnO_3 .

Krivulji zgoščevanja sta prikazani na sliki 2. LaMnO_3 in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ se pričneta zgoščevati med 1100 in 1200°C. Končni skrček LaMnO_3 je 2 %, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ pa 11%. Mikrostrukтури obeh materialov, žganih 20 ur pri 1200°C, sta prikazani na sliki 3. Iz posnetkov mikrostruktur vidimo, da je mikrostruktura LaMnO_3 manj porozna kot mikrostruktura $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, kar pa se ne ujema s potekom krivulj zgoščevanja. Iz krivulj zgoščevanja na sliki 3 je razvidno, da je sicer začetna hitrost zgoščevanja $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ večja, vendar, kot kažejo posnetki mikrostrukture, po daljšem času žganja (v našem primeru 20 ur) LaMnO_3 doseže višjo gostoto, kar navaja tudi literatura⁷. Večja poroznost katodnega materiala je zaželjena zaradi lažje difuzije kisika do ZrO_2 trdnega elektrolita.

Diagram na sliki 4 kaže odvisnost specifične upornosti od temperature. Kot je razvidno iz slike 4, so specifične upornosti obeh materialov izredno nizke (manj kot 1 Ohm cm). Upornost LaMnO_3 pri sobni temperaturi je višja kot upornost $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, vendar upornost LaMnO_3 s temperaturo bolj strmo pada. Nad 200°C je njegova specifična upornost približno tretjina specifične upornosti $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$. Višja upornost LaMnO_3 pri nižjih temperaturah je verjetno posledica višjih prehodnih upornosti na meji elektroda-material.

4 Sklep

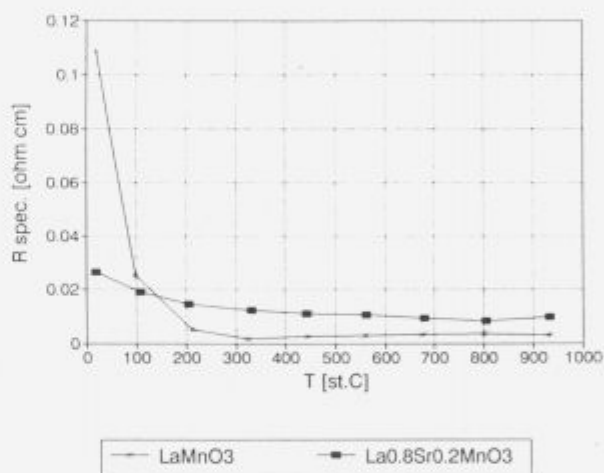
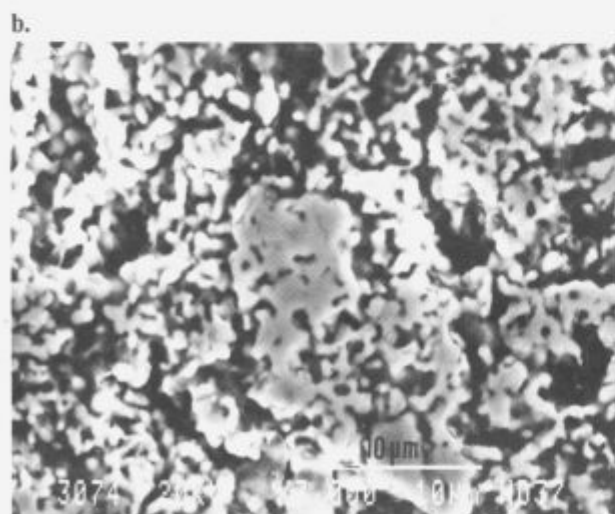
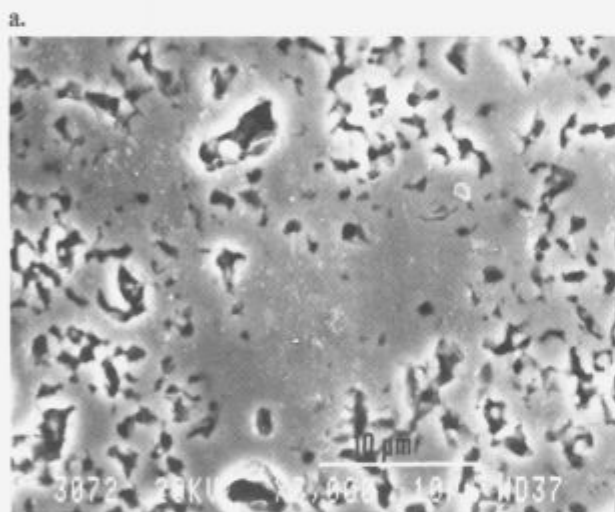
S sintezo iz oksidov smo pri relativno nizki temperaturi (1200 °C, 20 ur) uspeli pripraviti LaMnO_3 in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ brez prisotnega prostega La_2O_3 , ki z zračno vlago tvori $\text{La}(\text{OH})_3$ in sta uporabna za pripravo



Slika 2: Krivulji zgoščevanja LaMnO_3 in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.
Figure 2: Densification curves for LaMnO_3 and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ samples.

Tabela 1: Fazna sestava v odvisnosti od načina priprave

IZHODNI PRAHOVI	HOMOGENIZACIJA	ŽGANJE	FAZE
$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_2$ (La:Mn=1:1)	homogenizirano v ahatni tarilnici	1100°C 20 ur + 1200°C 40 ur	$\text{LaMnO}_3, \text{La}(\text{OH})_3$
$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_2$ (2,5 in 10 % pribitka MnO_2)	homogenizirano v ahatni tarilnici	900°C 2 uri + 1200°C 20 ur	$\text{LaMnO}_3, \text{La}(\text{OH})_3$
$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_2$ (La:Mn=1:1)	homogenizirano v mlinu	1000°C 4 ure + 1200°C 20 ur	LaMnO_3
$\text{La}(\text{OH})_3 + \text{MnO}_2 + \text{SrCO}_3$	homogenizirano v mlinu	1000°C 4 ure + 1200°C 20 ur	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Slika 4: Odvisnost specifične upornosti LaMnO_3 in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ od temperature.Figure 4: Specific electrical resistivity of LaMnO_3 and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ samples vs. temperature.

katodnega materiala. Predpogoj za nastanek čistih spojin pri tej temperaturi je temeljita homogenizacija izhodnih prahov. Literatura za isti postopek sinteze navaja vsaj 100 °C višjo temperaturo.

Izmerjeni termični razteznostni koeficient LaMnO_3 je $10.6 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ in za $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ $12.3 \cdot 10^{-6} / \text{K}$, kar je blizu razteznostnega koeficienta ZrO_2 . Iz krivulj zgoščevanja je razvidno, da se obe spojini pričneta zgoščevati med 1100 in 1200°C. Izmerjena specifična električna upornost LaMnO_3 je pri višjih temperaturah približno 2/3 nižja kot specifična upornost $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$.

Zahvala

Zahvaljujemo se Ministrstvu za znanost in tehnologijo republike Slovenije za finančno pomoč.

Slika 3: Mikrostrukture nedopiranega in s SrO dopiranega LaMnO_3 , žganega 20 ur pri 1200°Ca) LaMnO_3 b) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ Figure 3: Microstructures of undoped and SrO doped LaMnO_3 samples fired at 1200°C for 20 hours.

5 Literatura

- ¹ N. Q. Minh, High temperature fuel cells; Part 2: The solid oxide cell, *Chemtech*, (2), (1991), 120-126
- ² K. Kendall, Ceramics in fuel cells, *Cer. Bull.*, 70, (7), (1991), 1159-1160
- ³ J. Glanz, Can fuel cells go where no device has gone before?, *Research and Development*, 35, (6), (1993), 36-40
- ⁴ M. Mogensen, N. Christiansen, Fuel cells - familiar principles for electricity generation, *Europhys. News*, 24, (1993), 7-9
- ⁵ L. G. J. de Haart, K. J. de Vries, A. P. M. Carvalho, J. R. Frade, F. M. B. Marques, Evolution of porous ceramic cathode layers for solid oxide fuel cells, *Mat. Res. Bull.* 26 (6), (1991), 507-517
- ⁶ A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, Crystallographic, thermal and electrochemical properties of the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for high temperature solid electrolyte fuel cells, *Mat. Res. Bull.*, 24, (3), (1989), 367-380
- ⁷ N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, (3), (1993), 563-588