

# GORIVNE CELICE S TRDNIM ELEKTROLITOM

Peter Panjan, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

## Solid Oxide Fuel Cells

### POVZETEK

V članku so podane fizikalne in kemijske osnove delovanja visokotemperaturnih oksidnih (keramičnih) gorivnih celic. Opisan je razvoj le-teh in tehnološki postopki za njihovo izdelavo. Poudarek je na materialih, ki se uporabljajo za izdelavo posameznih komponent (zlasti elektrolita  $ZrO_2$ , kermeta nikelj/ $ZrO_2$  kot anode,  $LaMnO_3$  kot katode in  $LaCrO_3$ , ki se uporablja za vmesnik, t.j. za povezave) in na opisu plinskih reakcij na elektrodah.

### ABSTRACT

This paper reviews the physics and chemistry of high temperature solid oxide fuel cells. The development and technology of this type of fuel cell is described. The emphasis is given to the discussion of component materials (especially  $ZrO_2$  electrolyte, nickel/ $ZrO_2$  cermet anode,  $LaMnO_3$  cathode, and  $LaCrO_3$  interconnect) and gas reactions at the electrodes.

## 1 Uvod

Elektrokemijske izvire električne energije, ki neposredno pretvarjajo kemijsko energijo v električno, poznamo že od leta 1799, ko je Alessandro Volta sestavil baterijo, ki jo poznamo pod imenom **Voltovi členi**. Volta je člen sestavil iz bakrovih in cinkovih plošč ter vmesnih kosov klobučevine, ki jo je prepojil z razredčeno žvepleno kislino. Cinkova elektroda je negativna (ker je nižje v elektrokemijski napetostni vrsti), bakrova pa pozitivna (ker je višje v elektrokemijski napetostni vrsti). Gonilna napetost takšnega člena je -1,1V. Pozneje, leta 1836, je John Daniell sestavil t.i. **Daniellov člen**: v raztopino bakrovega sulfata  $CuSO_4$  je potopil bakreno elektrodo, v raztopino cinkovega sulfata  $ZnSO_4$  pa cinkovo. Elektrolita sta bila ločena s prepuštno opno. Ioni  $Zn^{2+}$  so prehajali v raztopino, ioni  $Cu^{2+}$  pa so se izločali na elektrodi ( $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu$ ). Tak člen je poganjal električni tok, dokler ni bila porabljena vsa cinkova elektroda.

Posebna kategorija galvanskih členov so akumulatorji, ki jih po izrabi lahko ponovno napolnimo in zato večkrat uporabimo. Najbolj razširjen je **svinčev akumulator**, katerega delovanje je splošno znano. V isto kategorijo elektrokemijskih izvirov sodi tudi **Ni-Cd baterija**.

## 2 Nizkotemperaturne gorivne celice

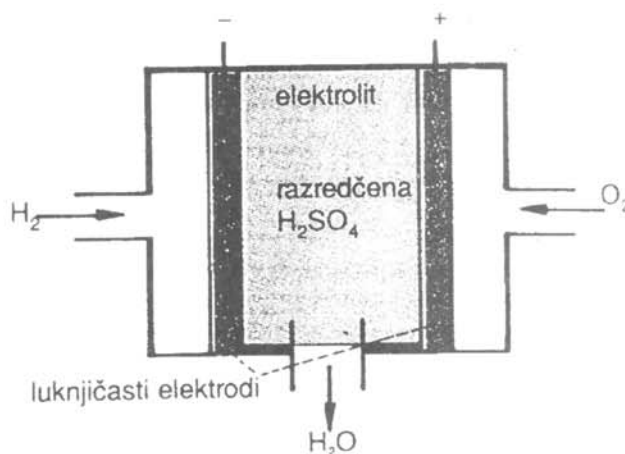
Manj znan, čeprav tudi zelo star elektrokemijski izvir električne energije je **gorivni člen oz. gorivna celica**. Najbolj znana je vodik-kisikova celica, ki pretvarja molekularni vodik in kisik v električno energijo in vodo. To je v bistvu galvanski člen s plinskima elektrodama. Platinski elektrodi sta potopljeni npr. v razredčeno žvepleno kislino in eno od njih obteka plinasti kisik, drugo pa plinasti vodik. Na površini elektrod pride do katalitične disociacije molekul, in sicer oksidacije vodika na anodi (negativna elektroda):



Elektroni odtečejo iz anode po vodniku skozi zunanje breme na katodo, vodikovi ioni pa po elektrolitu in reagirajo s kisikom na drugi plinski elektrodi:

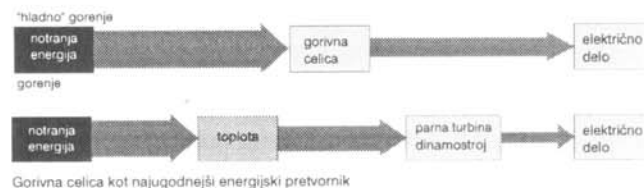


Pri reakciji, ki poteka kot "hladno gorenje", se sprosti 286,2 kJ na mol  $H_2O$ . Delovna temperatura take celice je približno od 70°C do 140°C; napetost na izhodu ene celice pa je 0,9 V. Reaktanti v celici morajo biti čisti. Da dosežemo višje napetosti povežemo posamezne gorivne celice v verigo.



Slika 1. Gorivna celica na vodik in kisik

Gorivne celice se razlikujejo od konvencionalnih baterij po tem, da so elektrode katalitično aktivne in se med delovanjem ne izrabljajo. Tok se generira z reakcijo na površini elektrode, ki je v kontaktu z elektrolitom. Gorivo in oksidant, ki nista integralni del gorivne celice, dovajamo po potrebi, medtem ko vodo sproti odvajamo. Pod obremenitvijo je napetost ene celice manj kot 1 V. Ker gorivne celice pretvarjajo kemijsko energijo neposredno v električno, in ne preko termične energije, njihovega izkoristka ne omejuje Carnotov proces. Izkoristek gorivne celice, kot ga dovoljuje termodinamičen izračun, je v praksi težko doseči zaradi izgub, ki nastanejo kot ohmske izgube in zaradi polarizacije elektrode, ki je rezultat koncentracijskega gradienta reaktantov.



Slika 2. Gorivna celica je najugodnejši energijski pretvornik

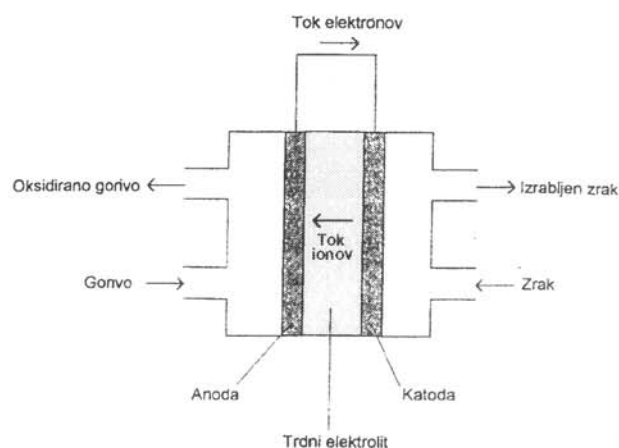
Idejo gorivne celice je leta 1839 predložil Anglež W. Grove, ki jo je imenoval "plinska baterija". Do praktične realizacije takšne celice je minilo veliko časa. Prvi večji uspeh sta dosegla Mond in Langer, ki sta leta 1890 naredila porozne elektrode. Pet let pozneje je W.W. Jacques naredil prvi večji sistem za proizvodnjo električne energije tako, da je povezal 100 gorivnih celic. Katoda gorivne celice je bila narejena iz železa (obpihaval jo je z zrakom), anoda pa iz kosa premoga. Potopljeni sta bili v staljen kalijev hidroksid pri temperaturi 450°C. Gorivo je zagotavljala anoda iz premoga, ki je med delovanjem celice oksidiral v karbonat. Izhodna moč takšnega sistema celic, ki je zaradi izločanja karbonata na anodi deloval le kratek čas, je bila 1,5 kW. Pomembnejši napredek na področju gorivnih celic je bil dosežen leta 1933, ko je F.T. Bacon razvil alkalne gorivne celice. Osnova takšne celice je bil elektrolit iz vodne raztopine kalijevega hidroksida, ki je bil segret na 200°C. Na elektrode iz poroznega niklja je pod pritiskom 45 atmosfer dovajal vodik in kisik. Vendar pa takšne celice niso bile komercialno uspešne, ker so za svoje delovanje zahtevale zelo čiste pline (nečistoče v vodiku in kisiku so morale biti pod nekaj ppm, kar je zelo podražilo njihovo delovanje). Težave je povzročal ogljikov dioksid, ki je reagiral s hidroksidom v karbonat in na ta način uničeval elektrolit. Šele v šestdesetih in sedemdesetih letih so razvili gorivne celice, ki jim ni škodovala prisotnost CO<sub>2</sub>. Takšne celice, ki so imele za elektrolit membrano iz dragega prevodnega polimernega protonskega ionskega izmenjevalca so razvili v Ameriki (General Electric) za vesoljski program Gemini. Vendar je v takšnih celicah že pri nizkih temperaturah delovanja prišlo do "zastrupljanja" anode s CO, zato je bilo treba vodik (ki so ga pridobivali iz ogljikovodikov) očistiti, kar pa je zelo podražilo ceno delovanja celice. Doslej so takšne celice uporabili le v vesoljskih plovilih. Večji uspeh je dosegla gorivna celica z elektrolitom iz fosforne kisline, ki so jo okrog leta 1970 razvili v Ameriki (United Technology Corporation, Connecticut). Delovala je pri temperaturi 150-200°C. S takšnimi gorivnimi celicami so zgradili nekaj megavatne električne centrale (npr. 4,5 MW in 11 MW elektrarni v Tokiju). Cena takšne elektrarne je primerljiva s ceno konvencionalne elektrarne.

Nizkotemperaturne gorivne celice imajo to slabost, da ne morejo pretvarjati ogljikovodikov direktno, ampak moramo dovajati molekularni vodik, in to zelo čist. Izkoristek nizkotemperaturnih gorivnih celic je okrog 40%, kar je približno toliko kot pri plinskih turbinah.

### 3 Visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom

Poleg že omenjenih nizkotemperaturnih gorivnih celic s tekočim elektrolitom (ki s praktičnega vidika povzročata vrsto težav) pa so zanimive visokotemperaturne gorivne celice /1-8/. Takšne celice omogočajo direktno pretvorbo naravnega plina in CO preko elektrokemijskih reakcij v električno energijo. Zato imajo tudi veliko večji izkoristek kot nizkotemperaturne celice. Realiziramo jih lahko z elektrolitom iz staljenega karbonata (nosilci toka so CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ioni) ali pa z trdnim elektrolitom na osnovi keramičnih oksidov (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell ali kar keramične gorivne celice; nosilci toka so kisikovi ioni O<sup>2-</sup>). Pomembna prednost trdnega elektrolita je, da za razliko od tekočega (staljenega) ne

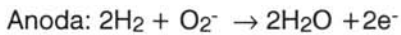
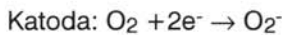
povzročata korozije elektrod. V splošnem delujejo pri visokih temperaturah (~ 1000°C). Komponente gorivne celice so zato v glavnem iz keramičnih materialov. Uspešna uporaba teh celic v vesoljskem programu in energetska kriza v sedemdesetih letih sta spodbudili intenziven razvoj na tem področju. Njihove prednosti so visok izkoristek (50-60%) in dolga uporabnost (do 50000 ur). Pričakuje se, da bodo takšne gorivne celice v prihodnosti pomemben vir električne energije, zato so danes predmet številnih raziskav.



Slika 3. Shema gorivne celice s trdnim elektrolitom /9/

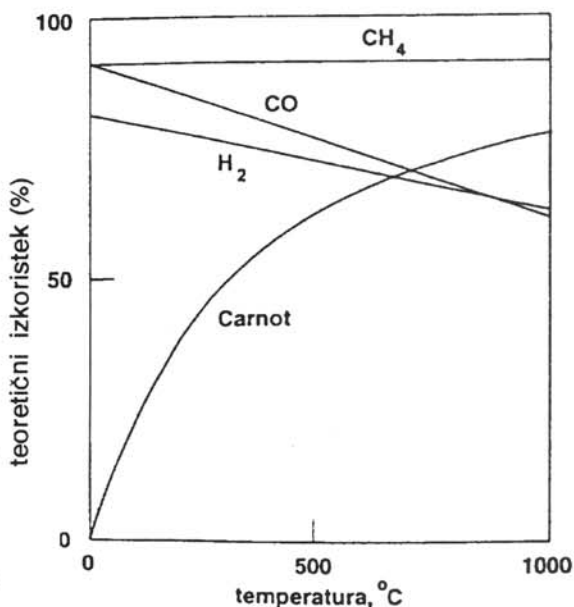
Začetke keramičnih gorivnih celic lahko postavimo v leto 1899, ko je Nernst odkril prvi trdni elektrolit. Idejo za konstrukcijo takšne celice pa je dal švicarski kemik E. Bauer. Prvo gorivno celico, ki je delovala pri 1000°C je naredil skupaj s Preis-om leta 1937. Od takrat so keramične gorivne celice doživele veliko izboljšav. Pomemben napredek so naredili šele v osemdesetih letih. Prvo komercialno elektrarno iz visokotemperaturnih gorivnih celic, s skupno močjo 25 kW, so razvili pri Westinhouseu. Predstavili so jo decembra 1991. Bistveni sestavni deli takšne celice so naslednji: (1) lantalov manganit, dopiran s stroncijem, ki so ga uporabili za elektrodo na zračni strani, (2) cirkonijev oksid, stabiliziran z itrijem (YSZ) kot elektrolit, (3) gorivna elektroda, narejena iz kermeta na osnovi niklja in YSZ in (4) lantalov kromit, dopiran z magnezijem, ki je rabil za povezave. Materiali za izdelavo elektrod in elektrolita morajo biti dobri elektronski in ionski prevodniki, delovati morajo katalitično in biti morajo termično zelo stabilni. Takšne zahteve pa izpolnjujejo le izbrani keramični materiali in plemenite kovine.

Bistvo delovanja takšne celice je naslednje: na katodi kisik (oksidant) sprejme elektrone in kot ion potuje skozi gosto keramiko ZrO<sub>2</sub>. Na anodi oddajo kisikovi ioni elektrone in reagirajo z gorivom (reducent), ki je vodik ali pa mešanica vodika in ogljikovodikov. Preko elektrolita, ki preprečuje neposredno mešanje oksidanta in goriva, "tečejo" kisikovi ioni od katode k anodi (gonilna sila je koncentracijski gradient kisika med katodno in anodno stranjo elektrolita), v nasprotni smeri skozi zunanje breme pa teče tok elektronov (le-ta ne more teči skozi elektrolit). Če je gorivo vodik (lahko je tudi CO ali CH<sub>4</sub>), potem so reakcije na elektrodah naslednje:



V gorivnih celicah s trdnim elektrolitom lahko kot gorivo uporabimo ne samo vodik, ampak tudi druge pline (npr. zemeljski plin, premogovni plin). Različni izviri teh plinov v splošnem vsebujejo več ali manj nečistoč. Nekatere od njih (npr. žveplo) v že zelo majhnih količinah (nekaj ppm) škodljivo vplivajo na delovanje in uporabnost gorivne celice. Procesi, ki povzročijo izgube gorivne celice zaradi nečistoč, niso v celoti raziskani. Eden možnih mehanizmov je npr. nastanek nikljevega sulfida na površini anode iz niklja.

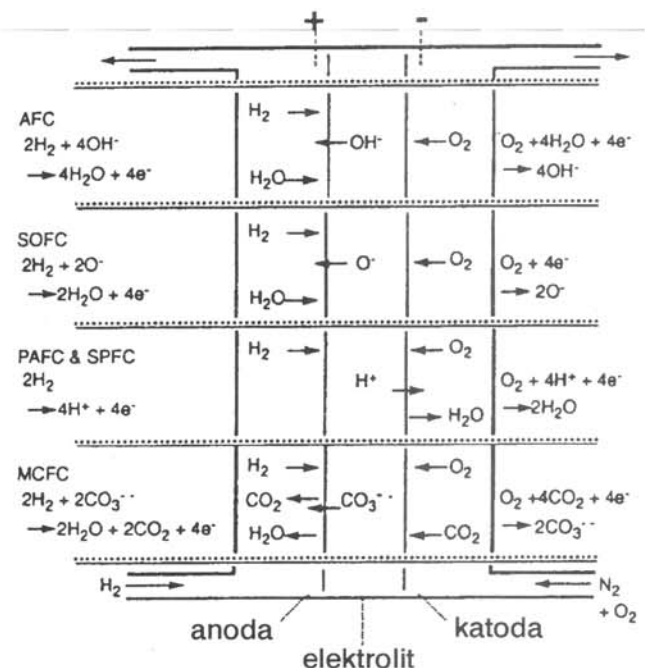
Medtem ko učinkovitost konvencionalnih virov energije omejuje Carnotov proces in večkratna pretvorba kemijske energije preko toplotne in mehanske v električno, omogočajo gorivne celice neposredno pretvorbo kemijske energije v električno. Izkoristek gorivnih celic je enak razmerju spremembe Gibbsove proste energije ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ,  $\Delta H$  je sprememba entalpije in  $\Delta S$  sprememba entropije,  $T$  - delovna temperatura) med kemijsko reakcijo in spremembi reakcijske entalpije pri sobni temperaturi  $\Delta H^\circ_{298} / 2,3$ . Izkoristek Carnojevega stroja pa je enak  $\eta_t = (T - T_0) / T$ , kjer je  $T_0$  temperatura plina (pare) na izhodu. Če primerjamo teoretičen izkoristek gorivnih celic za tri različne gorivne pline ( $H_2$ ,  $CO$  in  $CH_4$ ) vidimo, da je le-ta pri visokih temperaturah le za metan večji od izkoristka Carnojevega stroja (slika 4). Manjši izkoristek za vodik in  $CO$  je posledica izgube entropije, zaradi zmanjšanja števila molekul s tri pred reakcijo na dve po reakciji, medtem ko v primeru metana ostane število molekul nespremenjeno ( $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ ).



Slika 4 Primerjava med teoretičnim izkoristkom gorivne celice za  $CH_4$ ,  $CO$  in  $H_2$  gorivne pline z izkoristkom Carnojevega stroja [2]

Izgube gorivnih celic v obliki toplote so posledica njihove notranje upornosti, ki je določena s prevodnostjo materialov (v grobem velja Ohmov zakon,) iz katerih je izdelana, in zaradi polarizacije elektrod zaradi gradienta koncentracije reakcijskih produktov (polarizacijska

upornost je odvisna od gostote toka). Izgube zaradi polarizacije elektrod so povezane z elektrokemijskimi reakcijami, ki nastanejo na mejah med elektrodo in elektrolitom (oksidacija vodika in  $CO$  na anodi in redukcija kisika na katodi). Notranjo upornost ( $R_i$ ) lahko zmanjšamo, če skrajšamo prevodne poti npr. z uporabo tankoplastnega elektrolita. Gonilna napetost celice  $E$  je enaka  $E = \Delta G / nF$ , kjer je  $\Delta G$  sprememba Gibbsove proste energije med kemijsko reakcijo,  $n$  število elektronov na mol in  $F$  Faradeyeva konstanta. Napetost celice  $U$  je zmanjšana na račun notranje upornosti ( $R_i$ ):  $U = E - R_i i$ . Izkoristek celice je potem definiran:  $\eta_v = U/E$ . Celoten izkoristek gorivne celice pa je zmožek obeh izkoristkov:  $\eta = \eta_t \eta_e$ . Pri tem nismo upoštevali izgube energije, ki smo jo porabili za pridobivanje vodika.



Slika 5. Shema elektrokemijskih reakcij v značilnih izvedbah gorivnih celic (AFC - gorivna celica z alkalnim elektrolitom, SOFC - gorivna celica s trdnim elektrolitom, PAFC&SPFC - gorivni celici s elektrolitom iz fosforne kisline oz. polimernim protonskim prevodnikom, MCFC - gorivna celica z elektrolitom iz staljenega karbonata) [2]

#### 4 Materiali, primerni za izdelavo komponent keramične gorivne celice [1,2,4]

Bistvene komponente keramične gorivne celice so: elektrolit, anoda, katoda in vmesnik (plast, ki povezuje katodo ene celice z anodo druge; po njej so speljani kanali, po katerih dovajamo pline do anode oz. katode). Vsaka od teh komponent opravlja več funkcij, zato mora material za njihovo izdelavo zadoščati določenim zahtevam. Vsaka komponenta mora biti: (a) stabilna (kemijsko, fazno, morfološko, dimenzijsko) v oksidacijskem ali redukcijskem okolju, (b) imeti mora primerno ionsko in/ali elektronsko prevodnost, (c) termični

raztezki morajo biti primerljivi, da med izdelavo ali delovanjem ne pride do nastanka razpok oz. ločitve posameznih komponent, (d) elektrolit in material za povezavo mora biti gost, da prepreči mešanje plinov, medtem ko morata biti anoda in katoda porozni, da zagotovita transport plina do reakcijskih mest. S praktičnega vidika so zaželene še primerna trdnost in žilavost, obdelovalnost in nizka cena materialov za komponente. Materiali za izdelavo komponent celice morajo biti kompatibilni ne samo pri temperaturi delovanja celice, ampak tudi pri bistveno višji temperaturi, tj. pri temperaturi izdelave keramične strukture. Z vidika električne prevodnosti so zahtevenaslednje: (a) elektrolit mora biti dober ionski prevodnik, ne sme pa prevajati elektronov, (b) od materiala za vmesnik zahtevamo, da je dober elektronski prevodnik, nikakor pa ne sme prevajati ionov, (c) material za izdelavo anode in katode pa je lahko oboje, tj. ionski in elektronski prevodnik.

Teoretično lahko uporabimo za gorivo in oksidant v gorivni celici katerikoli plin, ki omogoča elektrokemijsko oksidacijo ali redukcijo. Vendar se v keramičnih celicah v praksi najpogosteje uporablja vodik. Vodik ima veliko elektrokemijsko reaktivnost in ga je lahko pridobivati iz goriv, kot so ogljikovodiki, alkoholi ali premog. Kot oksidant pa se najpogosteje uporablja kisik iz zraka. Elektrolit je lahko bodisi oksiden ionski prevodnik ali pa protonski (vodikov) ionski prevodnik (uporabimo lahko tudi hidroksiden ionski prevodnik). Slika 5 prikazuje reakcije v gorivnih celicah z oksidnimi ionskimi prevodniki in v gorivni celici s protonskim ionskim prevodnikom. Bistvena razlika med obema vrstama celic je v tem, na kateri strani elektrolita nastaja voda (na strani oksidanta v gorivnih celicah s protonskimi prevodniki in na strani gorivne elektrode v celicah z oksidnim ionskim prevodnikom). V gorivnih celicah z oksidnim ionskim prevodnikom lahko uporabimo tudi nekatere druge pline, kot so ogljikov monoksid, ne pa tudi v celicah s protonskim prevodnikom. Do danes so se v praksi uporabljali le oksidni ionski prevodniki, zato takšne celice v splošnem označujemo kot oksidne celice s trdnim elektrolitom (solid-oxide fuel cells - SOFC).

Razvoj teh materialov in postopkov za njihovo pripravo ter preizkus različnih kombinacij materialov, poteka v številnih laboratorijih po svetu. Raziskave so usmerjene v izboljšanje ponovljivosti priprave materialov, zanesljivosti delovanja celice v daljšem časovnem obdobju, zmanjševanje stroškov izdelave in znižanja delovne temperature celice. Raziskave gorivnih celic s trdimi elektroliti potekajo tudi v Sloveniji, in sicer na Institutu Jožef Stefan v Ljubljani.

### Trdni elektrolit

Trdni elektrolit, ki se najpogosteje uporablja v keramičnih gorivnih celicah, je  $ZrO_2$ , stabiliziran z itrijem (YSZ). YSZ ima zahtevano ionsko prevodnost, hkrati pa je stabilen tako glede na oksidno kot na redukcijsko atmosfero. Delovno temperaturo gorivne celice določa ionska prevodnost elektrolita. V primeru elektrolita YSZ je delovna temperatura celice približno  $1000^\circ C$ .  $ZrO_2$  nastopa v treh kristalnih oblikah. Pri sobni temperaturi ima stabilno monoklinsko obliko, ki se pri  $1180^\circ C$  spremeni v tetragonalno, pri čemer se prostornina zmanjša za 3,5%. Pri  $2370^\circ C$  se tetragonalna oblika spremeni v kubično. Kubična faza se ohrani do tališča pri  $2680^\circ C$ .

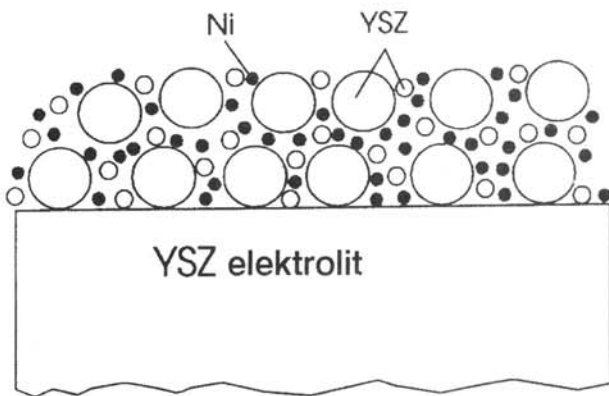
Čist  $ZrO_2$  ni primeren za elektrolit gorivne celice, ker ima premajhno ionsko prevodnost. Če cirkonijevemu oksidu dodamo manj kot 4 mol %  $Y_2O_3$  in skrbimo, da med sintranjem ostane struktura drobnozrnata ( $0,2$  do  $0,5 \mu m$ ), ohrani keramika kubično strukturo, v širokem področju sestave in temperatur. Dopanti, ki stabilizirajo kristalno strukturo, so lahko tudi  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Sc_2O_3$  in nekateri oksidi redkih kovin. Oksidi, ki jih lahko uporabimo za dopante so zelo topni v  $ZrO_2$ . Stabilizacija  $ZrO_2$  je povezana z neposredno zamenjavo  $Zr^{4+}$  kationa z dvovalentnim ali trivalentnim kationom primerne velikosti. Z njihovim dodatkom se poveča koncentracija praznin na mestih kristalne mreže, ki jih zaseda kisik. To bistveno poveča ionsko prevodnost, saj se poveča gibljivost kisikovih ionov.

Med znanimi oksidnimi ionskimi prevodniki ima stabiliziran (dopiran)  $Bi_2O_3$  največjo ionsko prevodnost pri primerljivi temperaturi, npr.  $10^{-1} \Omega^{-1} cm^{-1}$  pri  $700^\circ C$  oz.  $10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$  pri  $500^\circ C$ . To pa je za en ali dva velikostna reda več kot stabiliziran  $ZrO_2$ . Večja ionska prevodnost stabiliziranega  $Bi_2O_3$  omogoča delovanje gorivne celice pri nižji temperaturi ( $<1000^\circ C$ ). Bistvena pomanjkljivost stabiliziranega  $Bi_2O_3$  je, da se rad reducira pri nizkem delnem tlaku kisika oz. razpade.

Ionskemu prevodniku  $ZrO_2$  je zelo podoben  $CeO_2$ , dopiran s  $CaO$ ,  $Y_2O_3$  in različnimi oksidi redkih kovin. Odlikuje se z zelo visoko ionsko prevodnostjo. Slabost tega materiala je spreminjanje sestave v redukcijski atmosferi gorivne celice. Potem ko se vsebnost kisika zmanjša, se del  $Ce^{4+}$  ionov spremeni v  $Ce^{3+}$ , kar povzroči nezaželeno elektronsko prevodnost materiala.

### Anoda

Materiali, ki pridejo v poštev za izdelavo anode, morajo biti predvsem oksidacijsko obstojni. Zaradi redukcijske atmosfere gorivnega plina se za anodo najpogostje uporabljajo kovine. Pri delovni temperaturi  $1000^\circ C$  pridejo v poštev le nikelj, kobalt in žlahtne kovine. Najpogosteje se uporablja nikelj, ki je najcenejši. Porozno strukturo takšne anode naredimo tako, da niklju dodamo YSZ. Tako smo dobili kermet Ni-YSZ. Njegova električna prevodnost je močno odvisna od vsebnosti niklja. Sprejemljivo električno prevodnost ( $10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$ ) pri  $1000^\circ C$  dobimo, če je vsebnost niklja  $>30$  vol%. YSZ zmanjša razliko temperaturnih raztezov niklja in keramičnega elektrolita in določa katalitično aktivnost anode. Dodatne prednosti so: sprejemljiva cena, stabilnost in velika gostota trojnih faznih mej v takšnem kermetu, ki poveča hitrost elektrokemijskih reakcij. Anoda iz kermeta Ni-YSZ pa ima tudi slabe strani: slabo ujemanje termičnih raztezov YSZ in niklja (pri večjih koncentracijah Ni), segregacija Ni iz dvofazne strukture in kontaminacija z žveplom povzročijo izgubo delovnih karakteristik. Kinetika reakcij na mejah je močno odvisna od mikrostrukture, tj. od dolžine trofaznih mej, ki pa je odvisna od postopka priprave Ni-YSZ in YSZ. To je v bistvu zelo kompliciran kemijski sistem, ki ni še dovolj raziskan. Predmet raziskav so zlasti reakcije na mejah po daljšem času delovanja, ki določajo termično stabilnost omenjenega kermeta. Pri tem igrajo pomembno vlogo dodatki Ti, Mn in Cr, ki tvorijo trdne raztopine s YSZ.



Slika 6. Shematski prikaz zaželeno mikrostrukture plasti za anodo; plast je kompozit, sestavljen iz velikih zrn YSZ, ki se nahajajo v matriki finozrnatih delcev YSZ in niklja. Nikelj oblikuje električno prevodne poti med velikimi zrnji YSZ.

Primerna materiala za anodo gorivne celice sta tudi kermeta Co-YSZ in Ru-YSZ.

### Katoda

Zaradi visoke delovne temperature (1000°C) gorivne celice se lahko uporabijo za izdelavo katode le žlahtne kovine (Pt, Pd, Au), ki pa so zaradi visoke cene in termične nestabilnosti v daljšem časovnem obdobju neprimerne za uporabo. Predloženi so bili različni dopirani oksidi in njihove mešanice. Slaba stran večine teh materialov je neujemanje termičnih raztezkov in nekompatibilnost z materialom elektrolita. Danes se za izdelavo katode najpogosteje uporablja dopiran lantanov manganit.  $\text{LaMnO}_3$  je p-tip perovskitnega oksida s kationskimi prazninami. Nedopiran  $\text{LaMnO}_3$  ima ortorombsko strukturo pri sobni temperaturi, ki se spremeni v romboedrično pri približno 387°C. Temperaturni razteznostni koeficient  $\text{LaMnO}_3$  je  $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in je blizu tistemu za  $\text{ZrO}_2$ , vendar ima razmeroma visoko električno upornost. Električna prevodnost materiala se izboljša, če  $\text{LaMnO}_3$  dopiramo z nizkovenenčnimi kationi, kot so stroncij, kalcij, barij, nikelj ali magnezij. Danes velja za najprimernejši katodni material  $\text{LaMnO}_3$ , dopiran s stroncijem. Dopiranje  $\text{LaMnO}_3$  s stroncijem poveča koeficient termičnega raztezka, ki je večji od tistega za elektrolit YSZ. Katoda s takšno sestavo se slabo obnese pri nižjih temperaturah delovanja celice. Težave povzročata tudi izolacijska plast, ki se pojavi na meji s YSZ elektrolitom zaradi reakcije med  $\text{LaMnO}_3$  in  $\text{ZrO}_2$ . Raziskovalci rešujejo te težave z dodatkom Co; naredili in karakterizirali so veliko število perovskitov na osnovi  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-u}\text{Co}_u\text{O}_3$ . Določili so njihovo kristalno strukturo, stabilnost pri 1000°C, električno prevodnost v temperaturnem področju od 25 do 950°C, elektrokemijsko aktivnost in kompatibilnost z YSZ pri 1200 in 1400°C.

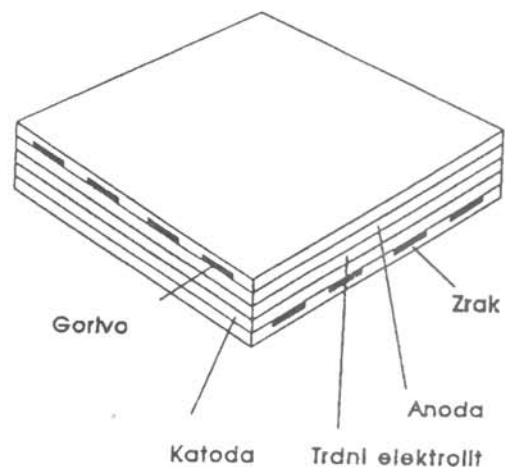
Za izdelavo katode so primerni tudi nekateri drugi materiali, kot npr.  $\text{LaCoO}_3$ , ki ima v primerjavi z  $\text{LaMnO}_3$  za velikostni red nižjo električno upornost. Problem  $\text{LaCoO}_3$  je predvsem previsok koeficient termičnega raztezka. S kombinacijo obeh oksidov in z dopiranjem z zemljoalkalijskimi oksidi lahko karakteristike katode optimiziramo.

### Vmesna plast za povezave

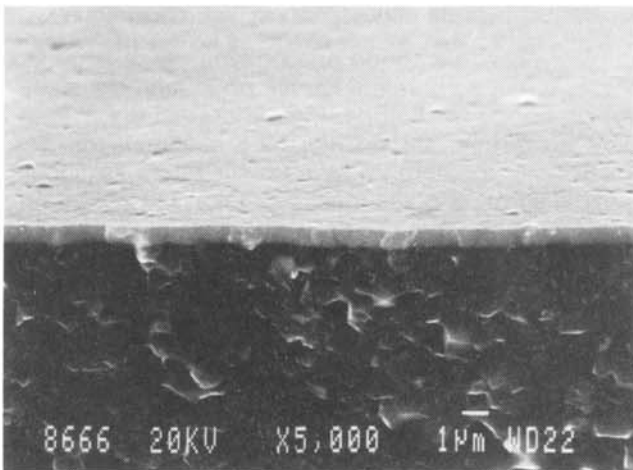
Ta plast povezuje anodo ene gorivne celice s katodo druge. V njej so narejeni kanali, po katerih dovajamo plin do anode oz. katode. Plast mora biti dober električni prevodnik, saj po njej teče električni tok (tok elektronov), medtem ko se tokovna zanka zaključuje skozi elektrolit v obliki ionskega toka.  $\text{LaCrO}_3$  je najprimernejši material za izdelavo plasti za povezave, ker je dober elektronski prevodnik v oksidativni atmosferi, hkrati je tudi termično stabilen in kompatibilen z ostalimi materiali gorivne celice.  $\text{LaCrO}_3$  je perovskiten oksid z refraktornimi lastnostmi (visoko tališče, nad 2400°C). Koeficient termičnega raztezka  $\text{LaCrO}_3$  pri sobni temperaturi je  $6,7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in  $9,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pri 240°C (temperatura prehoda iz ortorombske v romboedrično strukturo). Termični raztezek in nekatere druge fizikalne količine (prevodnost, temperaturo faznega prehoda, itd.) lahko spremenimo s substitucijo  $\text{LaCrO}_3$  z nizkovenenčnimi ioni. Lantan lahko delno nadomestimo s kationi Sr ali Ca, krom pa z Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Fe, Al in Ti.

### 5 Tehnološki postopek izdelave gorivnih celic s trdnim elektrolitom

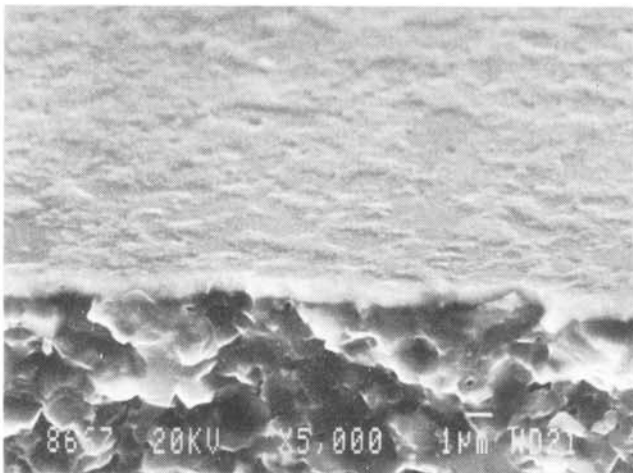
Predlagane in izdelane so bile gorivne celice različnih oblik. Da dosežemo višje napetosti, povežemo posamezne gorivne celice v verigo. Modularno konstrukcijo lahko izvedemo na več načinov, med katerimi je tehnološko še najbolj enostavna in zato najbolj razširjena ploščata konstrukcija, ki jo bomo nekoliko podrobneje opisali. Takšna izvedba gorivne celice ima še več drugih prednosti. Izgube zaradi notranje upornosti so neodvisne od površine celice, zmanjšamo pa jih tako, da komponente celice naredimo čim tanjše. Praviloma je debelina ene celice približno 200  $\mu\text{m}$  in jo določa debelina elektrolita. Elektrodi lahko naneseemo z zelo različnimi tehnikami: debeloplastno tehniko tiskanja, "sprej" pirolizo, vakuumskim naparevanjem in naprševanjem, kemijskim nanašanjem iz parne faze (CVD) itd. Celice povežemo serijsko z vmesno plastjo, v kateri so z obeh strani oblikovani kanali, po katerih teče zrak do katode in gorivo (npr.  $\text{H}_2$ ) do anode (glej sliko 7). To plast se najpogosteje pripravi z vročim prešanjem.



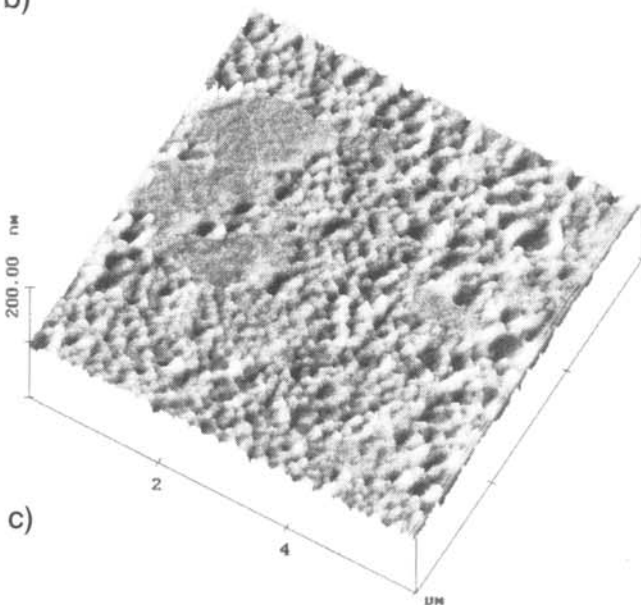
Slika 7. Ploščata konstrukcija visokotemperaturne gorivne celice s trdnim elektrolitom. Zrak teče po kanalih ob katodi, gorivo (npr. vodik) pa ob anodi [9].



a)



b)



c)

Slika 8. (a) Elektronskomikroskopski posnetek tanke plasti YSZ, ki smo jo pripravili z reaktivnim naprševanjem pri temperaturi 630°C. (b) Ista plast po peturni toplotni obdelavi pri 1200°C na zraku (avtor SEM posnetkov Z. Samardžija). (c) Posnetek površine toplotno obdelane plasti YSZ, narejen z mikroskopom na atomsko silo (avtor posnetka dr. I. Muševič). Za podlago smo uporabili polirano keramiko  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Elektrode lahko nanesemo na folijo elektrolita tudi z metodo tiskanja. To metodo nanašanja perovskitnih plasti uporabljajo tudi v Odseku za keramiko na Institutu Jožef Stefan /5-7,9/. Prah perovskitnega materiala (npr. s sestavo  $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ ) zmešajo v debeloplastno pasto z organskim nosilcem (npr. etil celuloza,  $\alpha$ -terpineol in butil karbitol acetat) v volumskem razmerju 1:1. Pasto nanesejo z metodo sitotiska na podlago YSZ, nato pa jo žgejo na visoki temperaturi (npr. 6 ur na 1100°C). S pogoji sintranja lahko vplivamo na mikrostrukturo, gostoto in poroznost elektrode. Značilna debelina tako pripravljene elektrode je nekaj deset mikrometrov.

Napetost ene celice, narejene v ploščati izvedbi, je bila 0,7 V, gostota toka 260 mA/cm<sup>2</sup>, čas uporabnosti pa 5000 ur. Preizkušana je bila tudi struktura 30 celic, zloženih v skladovnico, s skupno močjo 1 kW. Gostota moči, ki so jo dosegli, je bila 0,2 W/cm<sup>2</sup>. Slabe strani takšne izvedbe so velika kontaktna upornost ter zahteven tehnološki postopek zatesnitve robov plošč, da pri visokih temperaturah ne uhaja plin.

Kermetne plati Ni-YSZ za anodo gorivne celice poskušajo pripraviti tudi z naprševanjem, najpogosteje reaktivnim magnetronskim naprševanjem, ki zagotavlja velike hitrosti nanašanja ( $\approx 3 \mu\text{m/h}$ ). Tudi elektrolit YSZ lahko pripravimo z reaktivnim naprševanjem. Ker ima YSZ majhno prevodnost ( $\approx 0.1 \text{ S/cm}$  pri 950°C) v primerjavi s katodo ( $\approx 100 \text{ S/cm}$ ) in anodo ( $\approx 1000 \text{ S/cm}$ ), je celo zaželeno, da naredimo čim tanjšo plast. Manjša električna upornost omogoči znižanje delovne temperature celice na 600 do 800°C. Nižja temperatura delovanja razširi izbiro možnih materialov za komponente celice. Vendar na drugi strani zmanjša hitrost elektrokemijskih reakcij, poveča električno upornost elektrod in zato zmanjša gostoto moči (produkt gostote toka in napetosti) celice. S pripravo in karakterizacijo tankih plasti na osnovi YSZ se ukvarjamo tudi na Institutu Jožef Stefan (v Odseku za tanke plasti in površine).

Ker so vse komponente keramične gorivne celice iz trdnih snovi, jo lahko v celoti izdelamo v tankoplastni izvedbi. Takšno celico je leta 1990 naredil Američan C.K. Dyer (Bell Communications Research). Naprava je imela obliko sendviča; med dvema tankoplastnima elektrodama iz platine je bila porozna membrana iz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debeline od 0,2 do 0,5  $\mu\text{m}$ . Za gorivo je uporabil vodik, za oksidant pa zrak. Pri sobni temperaturi je bila izhodna napetost takšne celice je 1 V, gostota moči pa nekaj mW na cm<sup>2</sup>. Bistveni prednosti takšne gorivne celice, pomembni za masovno proizvodnjo, sta relativna enostavnost in majhna velikost. Možnosti uporabe pa so tudi zelo široke, zlasti v informacijskih procesnih napravah.

## 6 Uporaba gorivnih celic

Gorivne celice so bile glavni vir energije v vesoljskih plovilih iz programov Gemini (1965), Apollo (1969) (poleti na Luno) in Space Shuttle. Kot smo že omenili, so v vesoljskih plovilih Gemini uporabili gorivne celice s polimernim protonskim elektrolitom. Takšne celice so zagotavljale električno energijo brez odpadnih produktov, hkrati pa so bile zelo lahke. Edini odpadni produkt je bila voda, ki pa so jo uporabili za potrebe astronautov. V poznejših vesoljskih plovilih iz programa Apollo so uporabili alkalne gorivne celice, ker so zagotavljale

bistveno večjo moč električne energije na enoto mase kot prej omenjene celice s polimernim elektrolitom. Današnje alkalne gorivne celice zagotavljajo 18 kW moči na 120 kg mase. Elektrode za takšne celice so narejene iz plemenitih kovin (ena elektroda je narejena iz mešanice zlata in platine na pozlačenem niklju, druga, tj. oksidna elektroda, pa je prekrita s plastjo iz zlitine Pt-Pd). Čeprav NASA ne objavlja podatkov o ceni takšnih gorivnih celic, se ocenjuje, da stane kW moči 1-2 milijona ameriških dolarjev.

Pri načrtovanju poletov na Mars, ki predvidevajo, da bi se sonda z vzorci tal tega planeta vrnila na Zemljo, bi potrebovali ogromno energije, ki jo je nemogoče transportirati z Zemlje. Veliko lažje bi bilo le-to proizvajati z ustreznimi in učinkovitimi napravami. Vendar iz česa in kako? Ena možnost bi lahko bila pretvorba ogljikovega dioksida, ki predstavlja 95% tanke Marsove atmosfere, v gorivo za rakete. Kako? V gorivni celici z YSZ bi CO<sub>2</sub> difundiral skozi katodo, kjer bi pri visoki temperaturi in prostih elektronskih nastali kisikovi ioni, ki bi potem potovali skozi elektrolit do anode. Tam bi izgubili elektrone in se spremenili v kisikove molekule. Rezultat opisane elektrokemijske reakcije je tudi ogljikov monoksid, ki pa bi ga lahko skupaj npr. z vodikom uporabili za proizvodnjo metanola. Metanol je učinkovito pogonsko gorivo za rakete. Na vsak kilogram vodika, ki bi ga pripeljali z Zemlje bi na tak način proizvedli 18 kg metanola in kisika. To pa je samo eden izmed načinov, ki so jih raziskovalci NASE predložili za proizvodnjo pogonskega goriva za rakete na Marsu /10/. Tehničnih težav, ki jih bodo pri tem morali rešiti tehnologi, pa je še ogromno. Naprave za proizvodnjo goriva bodo morale brezhibno delovati 300 do 500 dni. Pri tem ne smemo pozabiti na neprijazno okolje na Marsu, kjer se temperature ponoči spustijo tudi pod -120°C.

Kdaj in v kolikšni meri se bodo gorivne celice začele uporabljati za pogon električnih avtomobilov, je odvisno od političnih odločitev v zvezi z zaščito okolja /3, 11/. Električni avtomobili z gorivnimi celicami v bližnji prihodnosti ne bodo konkurenčni sedanjim dizelskim avtomobilom in tistim, ki jih poganja bencin. Razlika v ceni obeh vrst vozil gre na račun cene izdelave gorivnih celic. Njihova izdelava je seveda veliko dražja od izdelave rezervoarja za gorivo. Zato glavni adut gorivnih celic ni ekonomski, ampak ekološki, saj ne onesnažujejo okolja.

Popolnoma drugačna je perspektiva gorivnih celic za izdelavo elektrarn. Zelo verjetno se bo cena gorivnih celic v bližnji prihodnosti zmanjšala na 1000 USD na kW inštalirane električne moči, kar pa je manj od stroškov ekvivalentne plinske ali parne turbine.

Gorivo za keramične gorivne celice je lahko zemeljski plin, zato lahko pričakujemo, da se bodo v bližnji bodočnosti takšni sistemi vgrajevali v vsako hišo. 25 kW sistem gorivnih celic ne zavzame več prostora, kot ga zavzame sedanja kurilna peč za centralno ogre-

vanje in, kar je tudi pomembno, njihovo delovanje je nehrupno.

Raziskave gredo tudi v smeri izdelave miniaturnih gorivnih celic za specifično uporabo (npr. gorivna celica, ki bi bila implantirana v organizem; kot gorivo bi uporabljala krvni sladkor, poganjala pa bi srčne spodbujevalnike in črpalke). Nemški raziskovalci gredo v svojih raziskavah še dlje. Preučujejo možnosti povezave bioloških sistemov (npr. proizvodnjo alg) in gorivnih celic. V takšnih bio-gorivnih celicah bi mikroorganizmi iz CO<sub>2</sub> in sončne energije proizvajali gorivo za gorivne celice.

## 7 Sklep

Ocenjuje se, da se letno namenja za razvoj gorivnih celic približno milijarda ameriških dolarjev. Skoraj zanesljivo je, da bodo tolikšna prizadevanja pripeljala do gradnje elektrarn na osnovi visokotemperaturnih gorivnih celic, ki bodo za svoje delovanje uporabljale zemeljski ali premogovni plin, zato bodo v ekonomskem pogledu konkurenčne konvencionalnim virom električne energije. Najpomembnejše pa je, da se bomo pri tem v veliki meri izognili onesnaževanju okolja. Dodatni prednosti gorivnih celic sta tudi njihova modularna konstrukcija in velik izkoristek pri delni obremenitvi.

## Zahvala

Za kritičen pregled rokopisa in nasvete se zahvaljujem dr. Marku Hrovatu in mag. Danijeli Kuščer iz Odseka za keramiko na Institutu Jožef Stefan.

## 8 Literatura

- /1/ N.Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc., 76 (3) (1993), 563-588
- /2/ M. Mogensen, N. Christiansen, Europhys. News 24 (1993) 7-9
- /3/ S. Kartha, P. Grimes, Physics Today, Nov. 1994
- /4/ A. Naoumidis, Proc. of 1st Slovene-German Seminar on Joint Projects in Materials Science and Technology, Portorož, 1994, 105-110
- /5/ M. Hrovat, D. Kuščer, J. Holc, S. Bernik, D. Kolar, Proc. 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oslo, 1, 1996, 383-392
- /6/ D. Kuščer, J. Holc, M. Hrovat, S. Bernik, Z. Samardžija, D. Kolar, Solid State Ionics, 78 (1995) 79-85
- /7/ D. Kuščer, J. Holc, M. Hrovat, S. Bernik, D. Kolar, Proc. Fourth Euro-Ceramics, 5, Electroceramics, 1995, 427-432
- /8/ T. Tsai and S.A. Barnett, J. of Vac. Sci. Technol., A., 13, May/June 1995
- /9/ M. Hrovat, J. Holc, D. Kolar, D. Kuščer, Elektrotehnični vestnik 60(1) (1993) 37-41
- /10/ L. David, New Scientist, 154, June 1997, 24-27
- /11/ J. DeCicco and M. Ross, Scientific American, Dec. 1994, 30-35