
PRACE

**Instytutu Szkła, Ceramiki
Materiałów Ogniotrwałych
i Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Glass, Ceramics
Refractory and Construction Materials

Nr 2

ISSN 1899-3230

Rok I

Warszawa–Opole 2008

MARCIN OSUCHOWSKI*
TADEUSZ JAKUBIUK**

Otrzymywanie ceramicznych elektrolitów stałych do ogniw paliwowych

Ogniwa paliwowe, w przeciwieństwie do tradycyjnych metod, wytwarzają elektryczność bez spalania paliwa i utleniacza. Pozwala to na uniknięcie emisji szkodliwych związków, m.in. tlenków azotu, węglowodorów oraz tlenków węgla (powodujących powstawanie dziury ozonowej).

Ceramiczne ogniwa paliwowe, w których jako elektrolit stały stosuje się roztwór stały tlenku cyrkonu (IV) z tlenkiem itru ($ZrO_2 + 8\%Y_2O_3$), pracują w temperaturze 1000°C. Jednak wysokie temperatury pracy ograniczają ich funkcjonalności, podnoszą koszty wytwarzania, a także ograniczają miniaturyzację. Obniżenie temperatury pracy tych urządzeń do 600 ÷ 750°C jest celem strategicznym tej technologii.

W niniejszym artykule opisano badania nad innym typem elektrolitu stałego. Jako substancję bazową użyto TiO_2 . Różnorodne dodatki zastosowane do TiO_2 mogą zmieniać w szerokim zakresie przewodnictwo tego związku, a co najważniejsze – mogą wpływać na zależność temperaturową tego półprzewodnika. Możliwość kontroli przebiegu krzywej przewodnościowo-temperaturowej może być kluczem do obniżenia temperatur pracy SOP.

1. Wprowadzenie

Ogniwo paliwowe jest urządzeniem zamieniającym energię chemiczną paliwa oraz utleniacza na energię elektryczną [1]. Wynalazek ten, bardzo długo niedoceniany, rozpoczął erę swej świetności dopiero w latach sześćdziesiątych XX wieku. Do największego zainteresowania tym nowym, alternatywnym źródłem energii przyczynił się zaistniały w latach siedemdziesiątych kryzys paliwowy. Obawy przed jego powtórzeniem spowodowały wzmożone badania i eksperymenty w zakresie ogniw paliwowych. Wszystkie rodzaje ogniw paliwowych, w przeciwieństwie do tradycyjnych metod, wytwarzają elektryczność bez spalania paliwa i utleniacza. Pozwala to na uniknięcie emisji szkodliwych związków,

* Dr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

** Mgr inż., Instytut Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych w Warszawie.

m.in. tlenków azotu, węglowodorów oraz tlenków węgla (powodujących powstawanie dziury ozonowej) [2].

W świetle przytaczanych opinii ogniwa paliwowe jawią się jako przyjazne środowisku alternatywne źródła pozyskiwania energii elektrycznej. Podczas stałego dopływu paliwa i utleniacza są one w stanie pracować niemalże bez przerwy, a jedyne dostrzegalne ograniczenie stanowi odporność anody na uszkodzenia powstałe w czasie długotrwałego użytkowania.

Siłą napędową tych urządzeń jest niestabilność tlenu i wodoru we wzajemnej obecności oraz ich naturalna dążność do tworzenia w reakcji redoks wody, która posiada niższą energię swobodną niż substraty. Powstała różnica energetyczna, wymuszająca utlenianie i redukcję po przeciwnych stronach elektrolitu, jest przetwarzana na energię elektryczną [3].

Największy potencjał zastosowań ogniwiw paliwowych w przemyśle energetycznym tkwi w tlenkowych ogniwach paliwowych ze względu na możliwość łączenia pojedynczych ogniwiw w zestawy i nadawania im różnorodnych kształtów (rurowe, monolityczne), co daje największą spośród innych ogniwiw możliwą do uzyskania moc. Poza tym wysoka temperatura gazów resztkowych pozwala na wykorzystanie ich w turbinie gazowej sprzężonej z elektrogenratorem, co podnosi całkowitą sprawność układu nawet do 80%. Ponadto tlenkowe ogniwa paliwowe są łatwe w budowie, tanie w eksploatacji i odporne na zniszczenia podczas pracy.

Elektrolitem w SOP jest zestalony, nieporowaty tlenek metalu, zazwyczaj ZrO_2 , stabilizowany w ilości do 10% objętościowych dodatkiem Y_2O_3 . Przewodnictwo jonowe w elektrolicie zapewnione jest dzięki jego odpowiedniej budowie, umożliwiającej przepływ tylko jonów tlenu (O^{2-}). Elektrody w ogniwach tego typu są zazwyczaj zbudowane z kompozytów niklowo-cyrkonowych lub kobaltowo-cyrkonowych ($Ni-ZrO_2$ lub $Co-ZrO_2$) [4].

Ceramiczne ogniwa paliwowe, w których jako elektrolit stały stosuje się roztwór stały tlenku cyrkonu (IV) z tlenkiem itru ($ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$), pracują w temperaturze $1000^\circ C$. Jednak wysokie temperatury pracy ograniczają ich funkcjonalność, podnoszą koszty wytwarzania, a także ograniczają miniaturyzację. Obniżenie temperatury pracy tych urządzeń do $600 \div 750^\circ C$ jest celem strategicznym tej technologii w świecie. Jako składnik bazowy możliwe jest zastosowanie TiO_2 [3].

Różnorodne dodatki zastosowane do TiO_2 mogą zmieniać w szerokim zakresie przewodnictwo tego związku, a co najważniejsze – mogą wpływać na zależność temperaturową tego półprzewodnika. Możliwość kontroli przebiegu krzywej przewodnościowo-temperaturowej może być kluczem do obniżenia temperatur pracy SOP. Jako dodatki zwiększające przewodność TiO_2 polecane są następujące związki: Al_2O_3 , ZnO , MgO , CaO [5–7]. Stężenie tych dodatków w osno-

wie tlenku tytanu nie powinno przekraczać 10% objętościowych, ponieważ dodatek ten ma jedynie za zadanie zaktywować TiO_2 pod względem elektrycznym, czyli spowodować jedynie reakcje wymiany jonowej pomiędzy nim a tlenkiem tytanu. Zbyt wysokie stężenie dodatków aktywujących, takich jak: Al_2O_3 , ZnO , MgO , CaO mogłoby spowodować reakcję w fazie stałej i powstanie takich związków jak: MgTiO_3 , CaTiO_3 , ZnTiO_3 lub $\text{Al}_2(\text{TiO}_3)_3$. Obniżenie temperatury pracy ceramicznych ogniw paliwowych spowoduje zwiększenie ich sprawności przetwarzania energii chemicznej przemiany wodoru i tlenu w wodę na energię elektryczną. Niższa temperatura pracy ogniwa zmniejszy emisję tlenków azotu, które powstają w wysokiej temperaturze ceramicznego ogniwa paliwowego [6–7].

2. Cel pracy

Celem niniejszej pracy była synteza ceramicznych związków tlenkowych do zastosowania w ogniwach paliwowych jako stałego elektrolitu. Otrzymany elektrolit powinien charakteryzować się wysokim przewodnictwem jonowym.

Praca obejmuje badania wstępne i dotyczy wybranej grupy materiałów opartych na tlenku tytanu.

3. Eksperyment

3.1. Stosowane dodatki do tlenku tytanu

Jako dodatki podwyższające przewodnictwo w materiale macierzystym (w tym przypadku TiO_2 o strukturze rutylu) wybrano następujące związki: tlenek glinu (Al_2O_3), tlenek cynku (ZnO) oraz tlenek wapnia (CaO). Zamiast tlenku wapnia do masy ceramicznej dodawano CaCO_3 . Wszystkie prowadzone syntezy w niniejszych eksperymentach były prowadzone w temperaturach wyższych niż temperatura rozkładu CaCO_3 (powyżej 900°C). Dodatki były stosowane w stężeniach: 1, 3, 5, 7% objętościowych. W przypadku węglanu wapnia jego stężenie było przeliczane na czysty tlenek wapnia.

Dodatek wymienionych związków do tlenku tytanu powoduje zaburzenie jego struktury krystalicznej oraz wymianę jonową pomiędzy jonami macierzystymi a jonami domieszki. W przypadku różnych wartościowości, pomiędzy jonami domieszki (Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}) a jonami substancji macierzystej Ti^{4+} (w tym przypadku TiO_2) wymiana jonowa spowoduje wytworzenie punktowego ładunku elektrycznego w materiale osnowy, a także wytworzenie się wakancji tlenowych. Wytworzenie wakancji oraz pojawienie się punktowych zagęszczeń ładunku elektrycznego skutkuje podwyższeniem przewodnictwa substancji domieszkowanej nawet o wiele rzędów wielkości [4].

Wszystkie dodatki domieszki dodawane do osnowy były o czystości odczynnikowej, czyli zawierającej powyżej 99,5% substancji właściwej.

3.2. Mielenie składników

Na podstawie doniesień literaturowych i doświadczeń własnych przyjęto, że optymalne uziarnienie materiału osnowy powinno być na poziomie $d_{50} = 1,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$.

W celu rozdrobnienia mielono surowce w młynku wibracyjnym przy następującym załadunku:

- 18 kg cylpeps;
- 2 kg surowca;
- 1,5 dm³ wody.

Mielenie prowadzono aż do momentu uzyskania właściwej średnicy zastępczej proszków ($1,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$).

Analiza dyspersji rozmiaru cząstek poszczególnych surowców była wykonywana po mieleniu. Analizy wykonywano przy użyciu urządzenia laserowego mastersizer Microplus.

Po mieleniu surowców domieszkowano na mokro tlenek tytanu według receptury zamieszczonej w tab. 1. Ujednorodnianie prowadzono w młynku planetarnym przez 25 min. Tak sporządzono po 100 g każdego zestawu.

3.3. Przygotowanie mas tytanowych do formowania

Aby uzyskać określone właściwości reologiczne i poślizgowe masy, do jej formowania dodawano plastyfikatory w postaci:

- wodnego roztworu alkoholu poliwinylowego (PVA) o stężeniu 10%;
- wodnego roztworu polikolu (POL) o stężeniu 70%.

Po domieszkowaniu do zestawu dodawano plastyfikatory według receptury zamieszczonej w tab. 1. Następnie masę homogenizowano ręcznie, suszono i granulowano przez sito 1 mm.

Zgranulowany materiał sezonowano przez 24 godziny. Badaniom poddano trzy rodzaje mas tytanowych: cynkową, wapniową i glinową.

T a b e l a 1

Zestawy surowcowe mas tytanowych

Nazwa próbki	Składnik główny masy	Dodatek do masy			Roztwór plastyfikatora	
		TiO ₂ [g]	Al ₂ O ₃ [g]	ZnO[g]	CaCO ₃ [g]*	PVA [g]
1	2	3	4	5	6	7
TiO ₂ + 1% Al ₂ O ₃	99	1	-	-	10,0	1,5
TiO ₂ + 3% Al ₂ O ₃	97	3	-	-	10,0	1,5
TiO ₂ + 5% Al ₂ O ₃	95	5	-	-	10,0	1,5
TiO ₂ + 7% Al ₂ O ₃	93	7	-	-	10,0	1,5
TiO ₂ + 1% ZnO	99	-	1	-	10,0	1,5

cd. tab. 1

1	2	3	4	5	6	7
TiO ₂ + 3% ZnO	97	-	3	-	10,0	1,5
TiO ₂ + 5% ZnO	95	-	5	-	10,0	1,5
TiO ₂ + 7% ZnO	93	-	7	-	10,0	1,5
TiO ₂ + 1% CaCO ₃	99	-	-	1,78	10,0	1,5
TiO ₂ + 3% CaCO ₃	97	-	-	5,36	10,0	1,5
TiO ₂ + 5% CaCO ₃	95	-	-	8,93	10,0	1,5
TiO ₂ + 7% CaCO ₃	93	-	-	12,5	10,0	1,5

*Wartości te odpowiadają stężeniu 1, 3, 5, 7% w przeliczeniu na CaO.

3.4. Przygotowanie próbek do badań

Próbki do badań wykonano przez zaprasowanie jednoosiowo pastylek o wymiarach 14,8 x 5 mm, przy użyciu prasy model PYTE 3,15 z maksymalną siłą nacisku stempla 20 kN. W przeliczeniu na geometrię formy do pastylek maksymalne ciśnienie prasujące pastylki wynosiło 116 MPa. Do badań wyprasowano po 20 pastylek każdego zestawu.

Po wyformowaniu próbki suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $105 \pm 5^\circ\text{C}$ w ciągu 12 godzin do wilgotności poniżej 1%. Następnie próbki poddawano wypalaniu wstępnemu w temperaturze 1150°C w celu usunięcia substancji organicznych przed przystąpieniem do właściwego spiekania w wysokotemperaturowym piecu, który nie posiada odciągu gazów odlotowych.

Właściwe wypalanie przeprowadzono w piecu laboratoryjnym Narbotherm w temperaturach: 1270, 1320 oraz 1370°C . Tempo wzrostu temperatury wynosiło $120^\circ/\text{h}$, przetrzymanie izotermiczne – 1,5h. Tempo studzenia do temperatury 40°C wynosiło $200^\circ/\text{h}$.

4. Właściwości fizyczne wypalonych tworzyw tytanowych

4.1. Skurczliwość całkowita

W celu wyznaczenia skurczliwości masy tytanowej zmierzono średnice otrzymanych pastylek przed i po wypaleniu. Skurczliwość obliczano według wzoru:

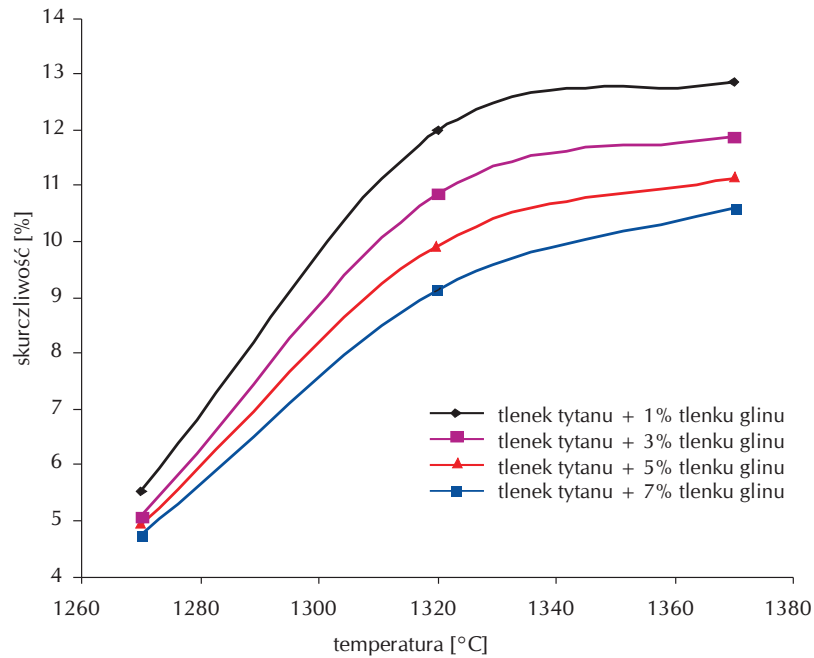
$$S_w = (L_1/L_0) \cdot 100\%, \quad (1)$$

gdzie:

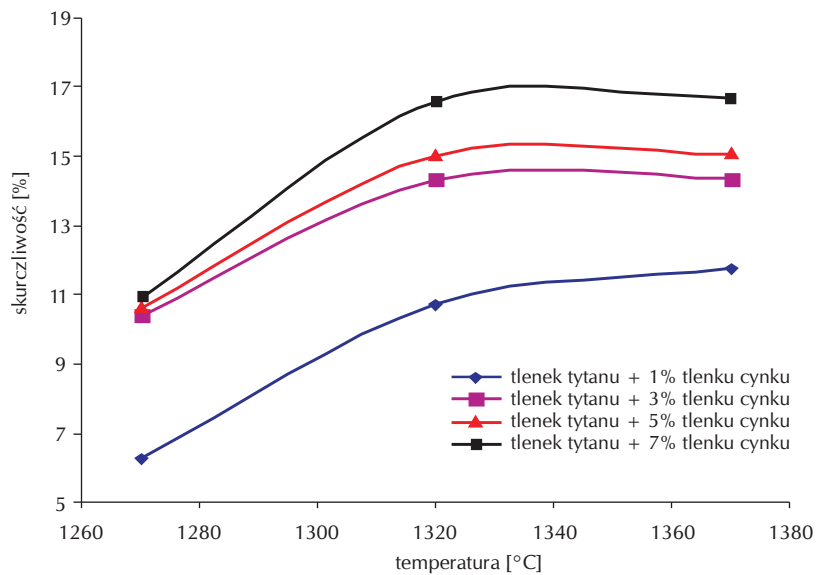
L_0 – średnica pastylek przed wypaleniem,

L_1 – średnica pastylek po wypaleniu.

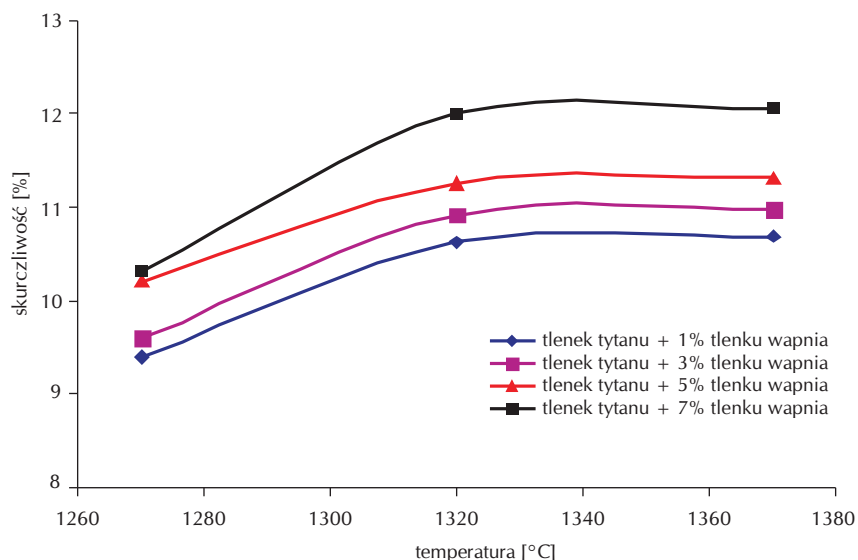
Obliczono skurczliwość liniową całkowitą próbek z dodatkiem różnych domieszek w TiO₂, a otrzymane wyniki przedstawiono graficznie (ryc. 1–3).



Ryc. 1. Wykres zależności skurczliwości [%] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem glinu od temperatury wypalania



Ryc. 2. Wykres zależności skurczliwości [%] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem cynku od temperatury wypalania



Ryc. 3. Wykres zależności skurczliwości [%] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem wapnia od temperatury wypalania

Na podstawie analizy wyników ze skurczliwości próbek tytanowych z dodatkami można stwierdzić, że największy gradient wzrostu skurczliwości próbek występuje do temperatury 1320°C.

4.2. Nasiąkliwość wodna, porowatość otwarta

Nasiąkliwość wodną oznaczono metodą przez gotowanie według BN-EN ISO 10545-3:1999 „Oznaczanie nasiąkliwości wodnej, porowatości otwartej, gęstości względnej pozornej oraz gęstości całkowitej”. Wyniki średnie z trzech pomiarów obliczono według zależności:

$$E = (m_2 - m_1)/m_1 \cdot 100 \%, \quad (2)$$

gdzie:

- E – nasiąkliwość [%],
- m_2 – masa próbki nawilżonej,
- m_1 – masa próbki suchej.

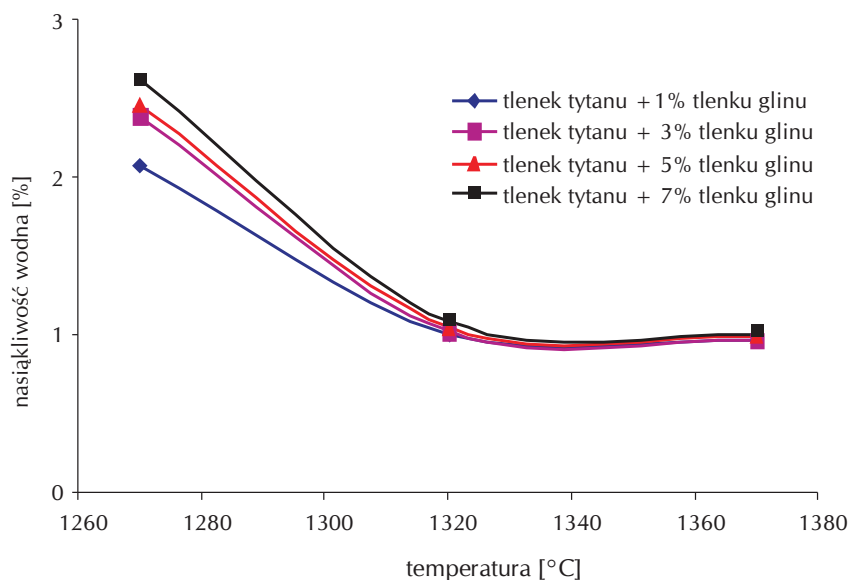
Według tej samej metody wykonano oznaczenie porowatości otwartej. Dla obliczenia wyników zastosowano zależność:

$$P = (m_2 - m_1)/(m_2 - m_3) \cdot 100\% , \quad (3)$$

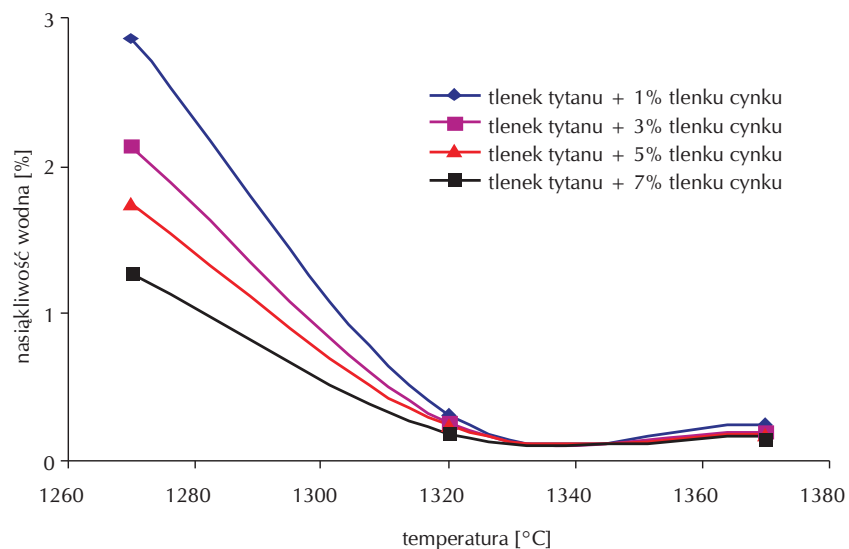
gdzie:

- P – porowatość otwarta [%],
- m_1 – masa próbki wysuszonej [g],
- m_2 – masa próbki nasyconej cieczą [g],
- m_3 – masa próbki nasyconej cieczą, zważonej w cieczy [g].

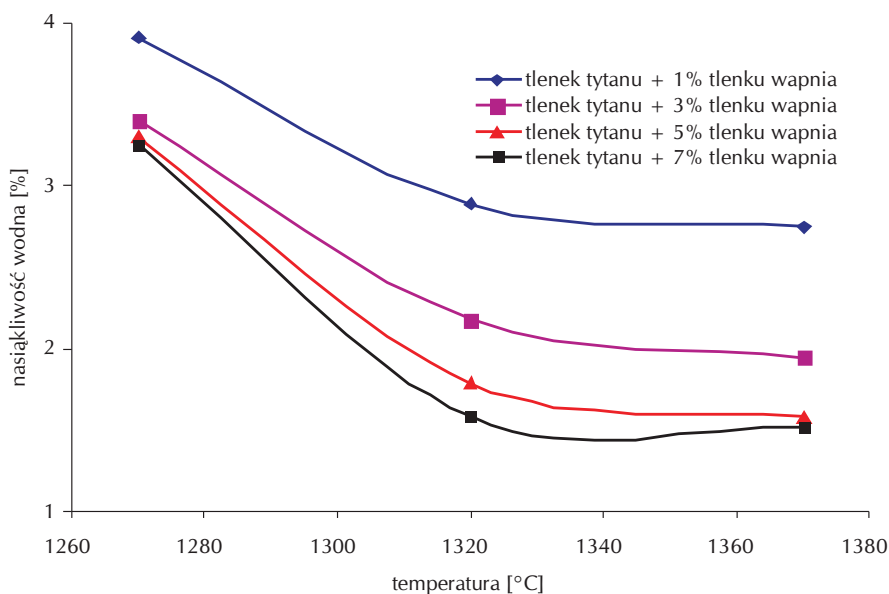
Wyniki średnie z trzech pomiarów dla nasiąkliwości wodnej przedstawiono w formie graficznej na ryc.4–6, natomiast wyniki oznaczenia porowatości otwartej na rycinach 7–9.



Ryc. 4. Wykres zależności nasiąkliwości wodnej [%] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem glinu od temperatury wypalania

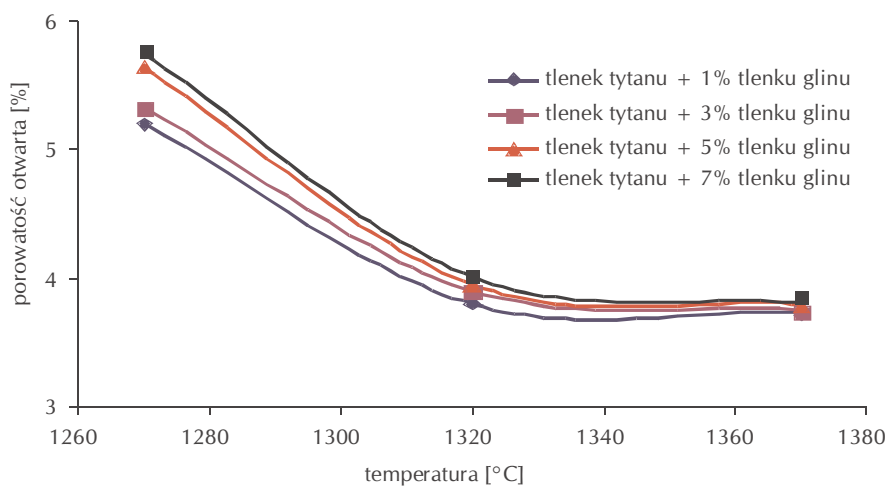


Ryc. 5. Wykres zależności nasiąkliwości wodnej [%] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem cynku od temperatury wypalania

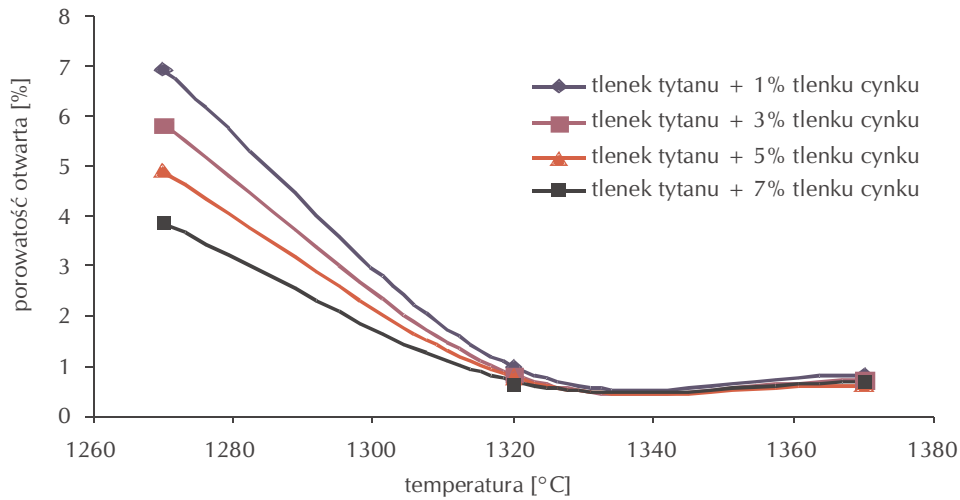


Ryc. 6. Wykres zależności nasiąkliwości wodnej [%] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem wapnia od temperatury wypalania

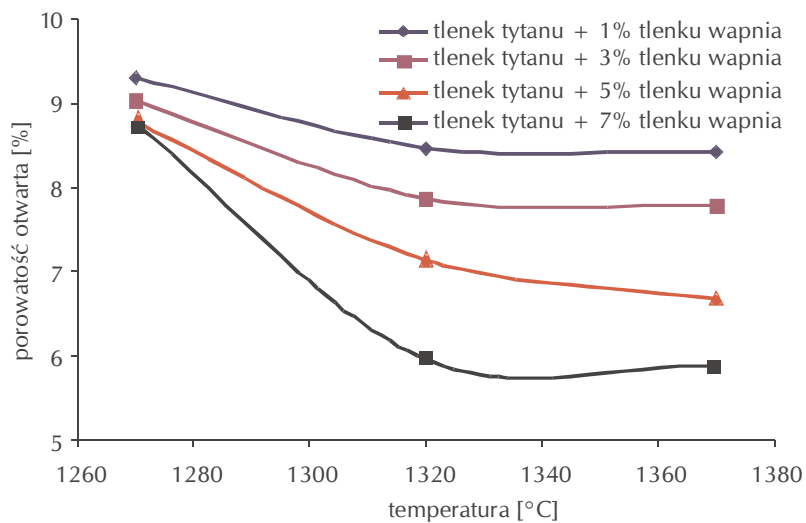
Dla wszystkich próbek obserwujemy spadek nasiąkliwości wraz ze wzrostem temperatury ich wypalania. W większości przypadków przy początkowym wzroście temperatury obserwujemy bardzo szybki spadek nasiąkliwości do temperatury 1320°C. Dalszy wzrost temperatury nie wywołuje gwałtownych zmian nasiąkliwości wodnej wypalanych próbek (ryc. 4–6).



Ryc. 7. Wykres zależności porowatości otwartej [%] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem cynku od temperatury wypalania



Ryc. 8. Wykres zależności porowatości otwartej [%] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem glinu od temperatury wypalania



Ryc. 9. Wykres zależności porowatości otwartej [%] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem wapnia od temperatury wypalania

Wyniki badań porowatości otwartej korelują z badaniami nasiąkliwości wodnej. Do temperatury 1320°C widoczny jest gwałtowny spadek tej wielkości i powyżej tej temperatury obserwowany spadek jest znikomy (ryc. 7–9).

4.3. Gęstość pozorna

Gęstość pozorną oznaczono metodą hydrostatyczną zgodnie z PN-EN 993-1: 1998 „Oznaczanie gęstości pozornej”. Gęstość pozorną ρ_p [g/cm^3] obliczano według zależności (4):

$$\rho_p = m_1 \cdot \rho_c / (m_2 - m_3), \quad (4)$$

gdzie:

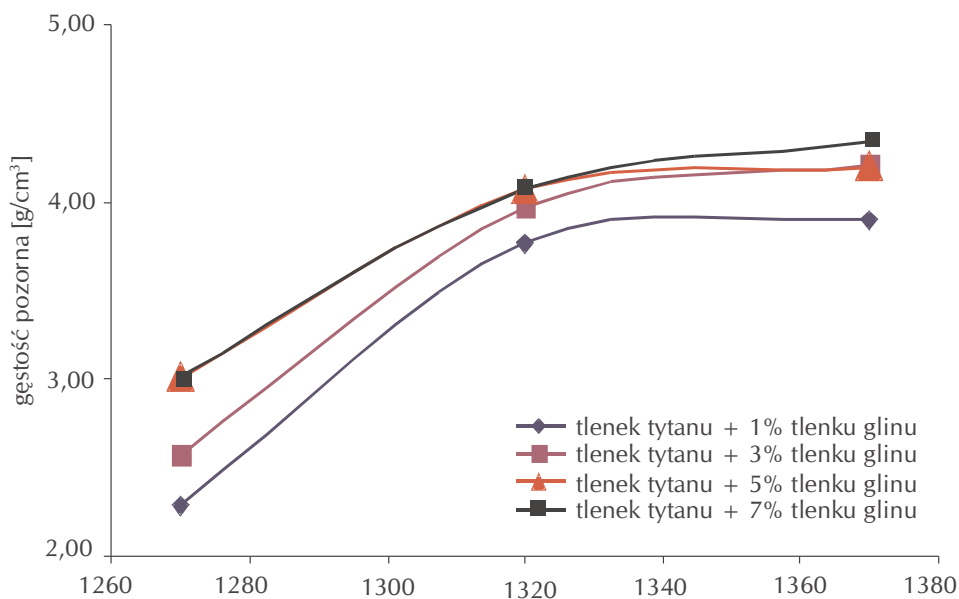
m_1 – masa próbki wysuszonej [g].

m_2 – masa próbki nasyconej cieczą [g].

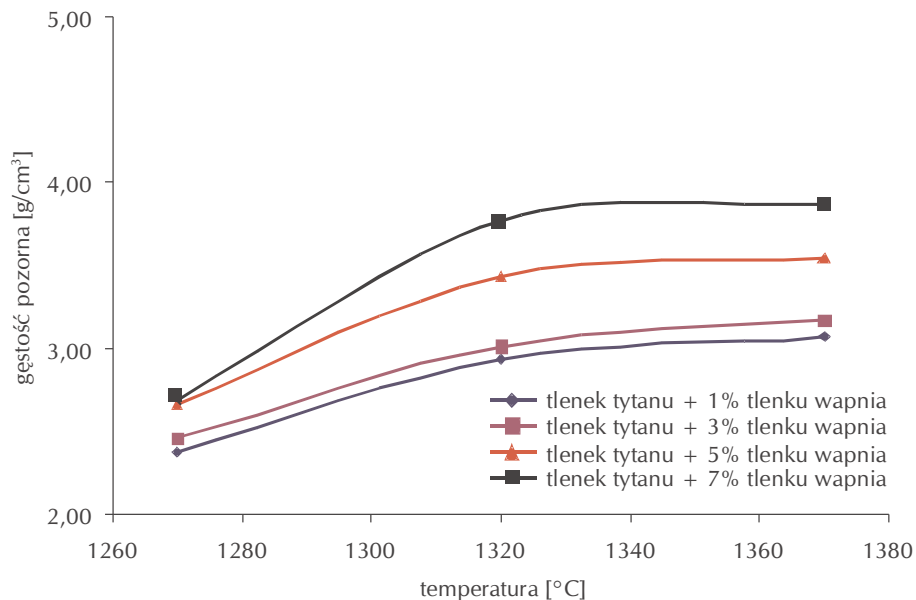
m_3 – masa próbki nasyconej cieczą, zważonej w cieczy [g].

ρ_p – gęstość cieczy stosowanej do nasycania i hydrostatycznego ważenia [g/cm^3].

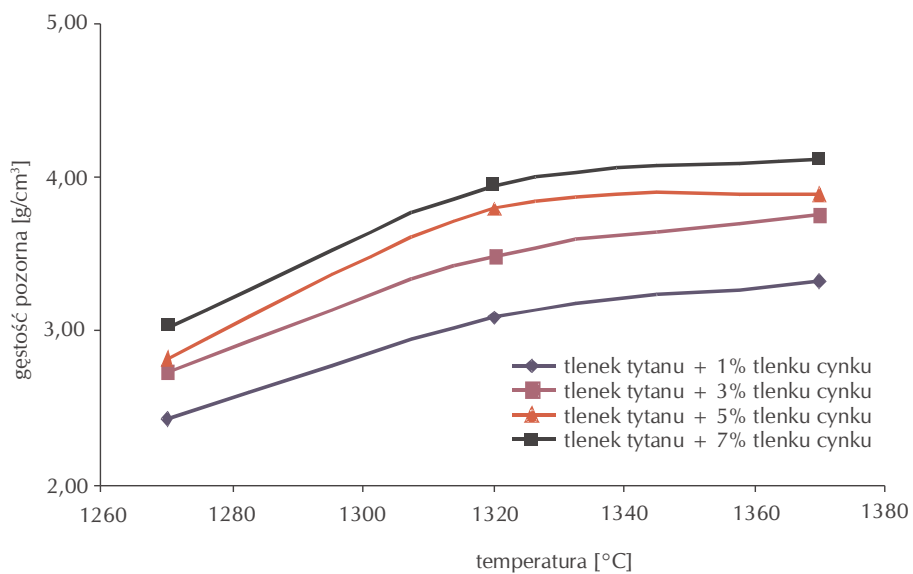
Wartości gęstości pozornej dla poszczególnych próbek przedstawiono graficznie na wykresach (ryc. 10–12).



Ryc. 10. Wykres zależności gęstości pozornej [g/cm^3] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem glinu od temperatury wypalania



Ryc. 11. Wykres zależności gęstości pozornej [g/cm³] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem cynku od temperatury wypalania



Ryc. 12. Wykres zależności gęstości pozornej [g/cm³] próbek tytanowych domieszkowanych tlenkiem wapnia od temperatury wypalania

Na podstawie badań otrzymanych spieków TiO₂ można stwierdzić, że największy gradient zmian gęstości występuje w zakresie 1270 ÷ 1320 °C. Dalszy wzrost temperatury nie wywołuje silnego wzrostu gęstości. A zatem uzasadnio-

ne jest prowadzenie procesu wypalania jedynie powyżej temperatury 1320°C, w zakresie 1320÷1370°C. Najbardziej uzasadniona będzie temperatura ze środka tego przedziału, a więc 1340÷1350°C.

5. Badania właściwości elektrycznych otrzymanych próbek

5.1. Przygotowanie próbek

Do pomiarów elektrycznych były użyte próbki w kształcie pastylek. Na powierzchnię próbek nałożono srebrną pastę, która pełni rolę kontaktów elektrycznych pomiędzy próbką a końcówkami analizatora impedancji. Próbkę z pastą wypalono w temperaturze 800°C, w celu usunięcia ze srebrnej pasty substancji organicznych oraz konsolidacji jej na powierzchni badanej próbki.

5.2. Pomiary impedancyjne

Pomiary elektryczne zostały wykonane w Instytucie Mechaniki Precyzyjnej metodą impedancyjną w zakresie częstotliwości od 100 kHz do 1 mHz, przy użyciu analizatora impedancji solartron KRT-80-343.

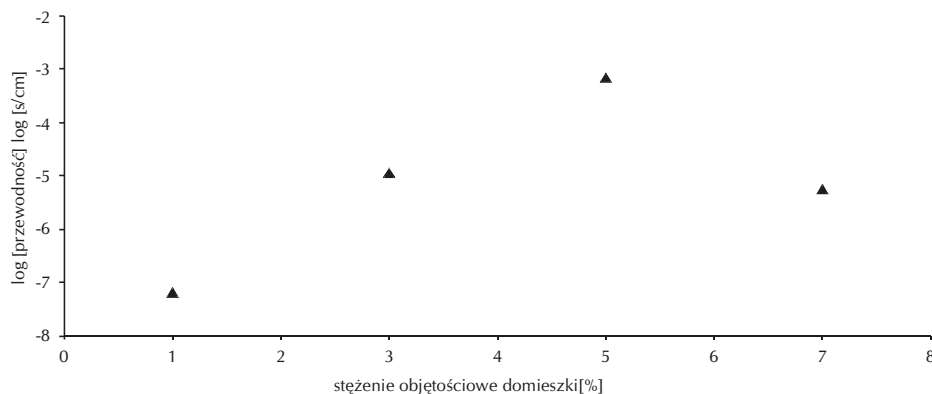
Celem badań impedancyjnych było zbadanie wartości przewodnictwa jonowego otrzymanych próbek. Badanym materiałem są tlenki, a zatem zbadane przewodnictwo będzie odzwierciedlało przewodność (szybkość dyfuzji) jonów tlenkowych (O^{2-}) obecnych w materiale.

W celu ustalenia, przy jakim stężeniu dodatku mamy najwyższe wartości przewodnictwa, przebadano wszystkie próbki z dodatkiem tlenku wapnia, a zatem były to próbki o stężeniach: 1, 3, 5, 7%. Badania impedancyjne wykazały, że najlepsze przewodnictwo miały próbki z pięcioprocentowym dodatkiem (ryc. 13). Dla lepszego zobrazowania zależności przewodności od stężenia, wartości przewodności zostały zlogarytmowane i tak przedstawione w postaci graficznej. Badania impedancyjne umożliwiły uzyskanie wartości rezystancji dla każdej próbki, na podstawie których obliczono przewodnictwo próbki, stosując zależność (5).

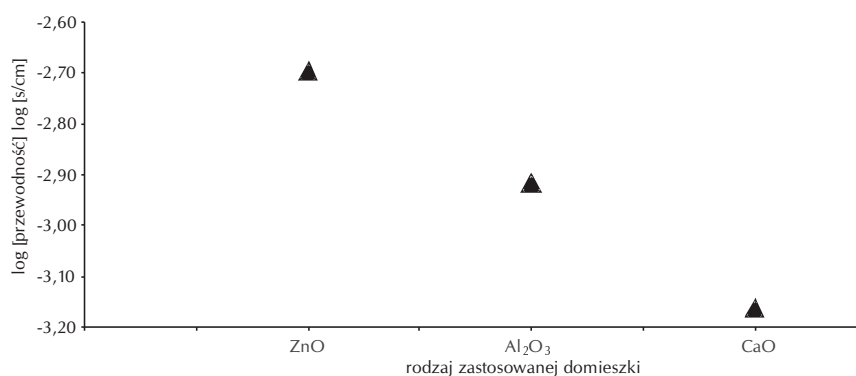
$$\sigma = \frac{l}{\pi r^2 R}, \quad (5)$$

w którym:

- σ – przewodność próbki [s/cm], [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$],
- l – grubość próbki [cm],
- r – promień próbki [cm],
- R – rezystancja próbki Ω .



Ryc. 13. Zależność przewodności otrzymanych próbek z tlenkiem wapnia od stężenia substancji stabilizującej



Ryc. 14. Zależność wartości przewodnictwa dla temperatury 298,15K od zastosowanego dodatku w ilości 5% wagowych

W związku z najwyższą wartością przewodności elektrycznej dla próbek z pięcioprocentowym dodatkiem stabilizującym przebadano próbki o takim stężeniu z wszystkimi rodzajami domieszek. Najwyższą wartość przewodnictwa miała próbka TiO_2 z dodatkiem tlenku cynku (ryc.14). Wartość przewodnictwa dla próbki z tlenkiem cynku była równa $2,0 \cdot 10^{-3}$ s/cm. Podana wartość przewodnictwa była zmierzona dla temperatury 298,15K. Właściwa temperatura pracy dla ceramicznego ogniwa paliwowego mieści się w granicach $1073,15 \div 1273,15\text{K}$, a zatem przewodność należy zmierzyć w temperaturze z tego zakresu. Wiadomo, że przewodnictwo ceramiki ma charakter półprzewodnikowy, a zatem przewodnictwo rośnie wraz ze wzrostem temperatury.

W tej sytuacji korzystne jest zbadanie przewodnictwa elektrycznego spieku dla najniższej temperatury z podanego zakresu, czyli 1073K. Pomiar impedancyjny

w tak wysokiej temperaturze jest bardzo kłopotliwy. Wartość przewodnictwa można wyznaczyć dla tej temperatury, ale jest to związane z obliczeniem energii aktywacji dla danego związku półprzewodnikowego. W celu wyznaczenia energii aktywacji zmierzono przewodnictwo w temperaturze 373,15K i przy pomocy zależności (6) wyznaczono energię aktywacji dla tej próbki.

$$E_A = \frac{(\ln \sigma_0 - \ln \sigma_1) T_0 T_1}{T_1 - T_0} K_B, \quad (6)$$

w którym:

- σ – przewodność próbki w temperaturze (373,15 K) [s/cm],
- σ_0 – przewodność próbki w temperaturze (298,15 K) [s/cm],
- E_A – energia aktywacji [eV],
- T_0 – temperatura 298,15 [K],
- T_1 – temperatura 373,15 [K],
- K_B – stała Boltzmana ($8,617343 \cdot 10^{-5}$ eV/K) [eV/K].

Wartość przewodnictwa elektrycznego dla temperatury 373,15K wynosiła $2,62 \cdot 10^{-3}$ s/cm, natomiast wyznaczona energia aktywacji dla tej próbki wynosiła $3,39 \cdot 10^2$ eV/K. Znając energię aktywacji dla spieku, przy pomocy zależności (7), można obliczyć przewodność dla temperatury 1073,15K:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{E_A}{TK_B}\right), \quad (7)$$

w którym:

- $\sigma(T)$ – przewodność próbki w temperaturze (T) [K].

Obliczona wartość przewodnictwa próbki dla temperatury 1073,15K wynosiła $5,21 \cdot 10^{-3}$ S/cm.

6. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że związki takie jak ZnO, Al₂O₃ oraz CaO generują nośniki ładunku w tlenku tytanu. Najwyższe wartości przewodności elektrycznej uzyskano dla pięcioprocentowego stężenia dodatku. Domieszką, która wywoływała najwyższy wzrost przewodności elektrycznej, jest ZnO.

Zbadano wybrane właściwości fizyczne otrzymanych spieków. Na podstawie tych badań stwierdzono, że do temperatury 1320°C następuje szybka zmiana wszystkich parametrów fizycznych, natomiast powyżej tej temperatury widoczne jest plateau. Jako najbardziej właściwą temperaturę do wypalania elektrolitu stałego (TiO₂ + domieszka) wybrano środek obserwowanego zakresu plateau, czyli przedział temperatur 134 ÷ 1350°C. Podobne wartości przewodności elektrycznej uzyskuje się dla spieków: Ce_{0,8}Gd_{0,18}Sm_{0,02}O₂ – są to wartości 6–9 · 10⁻³ s/cm.

Literatura

- [1] Chmielniak T., *Ogniwa paliwowe w układach energetycznych małej mocy*, 2003.
- [2] Lucchese P., Varoquaux A., *High Temperature Sofc Cells – State of the art and prospects*, CLEFS CEA, 44, 2000–2001.
- [3] Liu J., Madsen B. D., Ji Z., Barnett S., *A Fuel – Flexible Ceramic – Based Anode for SOFCs*, „*Electrochemical and Solid-State Letters*” 2002, No 5 (6).
- [4] Hui S., Petric A., *Evaluation of yttrium-doped SrTiO₃ as an anode for solid oxide fuel cells*, „*J.Europ.Cer.Soc.*” 2002, No 22, s. 1673–1681.
- [5] Suzuki T., Jasiński P., Petrovsky V., Anderson H. U., *The Optical Properties and Band Gap Energy of Nanocrystalline La_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ Thin Films*, „*J.Am.Ceram.Soc.*” 2005, No 88 (5), s. 1186–1189.
- [6] Fagg D. P., Kharton V. V., Kovalevsky A. V., Viskup A. P., Naumovich E. N., Frade J. R., *The stability and mixed conductivity in La and Fe doped SrTiO₃ in the search for potential SOFC anode materials*, „*J.Europ.Cer.Soc.*” 2001, No 21, s. 1831–1835.
- [7] Tao S., Irvine J. T. S., *Synthesis and Characterization of (La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} a Redox – Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs*, „*Journal of The Electrochemical Society*” 2004, No 151 (2), s. A252–A259.
- [8] Dudek M., Bogusz W., Raźniak A., Trybalska B., Zych Ł., *Otrzymywanie i właściwości ceramicznych elektrolitów tlenkowych w układzie CeO₂-Sm₂O₃-R₂O₃ (R = La, Gd)*, „*Materiały Ceramiczne*” 2007, nr 3, s. 88–94.

MARCIN OSUCHOWSKI
TADEUSZ JAKUBIUK

OBTAINING SOLID CERAMIC ELEKTROLYTES FOR FUEL CELLS

The fuel cell makes electric field without burn fuel and oxidizer. This reason we have no emissions of harmful gases e.g. nitrogen oxides, hydrocarbons and carbon oxide (this gases to contribute hole in ozone layer). Ceramic fuel cell working in very high temperature to order 1000°C because them are built from solid electrolyte such as zirconium dioxide with 8% admixture diyttrium trioxide. The high temperature working limited their function, rise built cost them and minimize. Reduce temperature work of ceramic fuel cell to order (600÷750°C) is the main target of this technology.

In this paper are written research different solid electrolyte such as titanium dioxide. We can change conductivity of titanium dioxide by using different admixtures. Admixtures can changing conductivity of titanium dioxide in wide range and they have influence on curve conductivity vs. temperature titanium dioxide. If we could change curve conductivity vs. temperature titanium dioxide it will be way to fall work temperature of Solid Oxide Fuel Cell.