

VPLIV FAZNIH MEJ NA ELEKTRIČNE LASTNOSTI KERAMIČNIH GORIVNIH CELIC

Darja Kek, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

Stane Pejovnik, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Murnikova 6, SI-1000 Ljubljana, Slovenija

Influence of Phase Boundaries on the Electrical Properties of Ceramic Fuel Cells

ABSTRACT

Electrical properties of materials such as semiconductors and solid ion conductors are determined by interfacial properties which are usually significantly different from those of the bulk material. The boundary separates individual grains in polycrystalline materials or the bulk of two neighbouring phases, e.g. a metal electrode and an ionic crystal or semiconductor. A special type of interfacial region is the boundary between three phases (electrode/electrolyte/gas) which plays an important role in solid oxide fuel cells. For example, both the electrochemical reaction of oxidation of fuel and reduction of oxidant takes place at the corresponding 3-phase boundary. Understanding the kinetics of reaction is necessary for fuel cell optimization and new materials.

POVZETEK

Električne lastnosti trdnih materialov, kot so polprevodniki in trdni ionski prevodniki, v veliki meri določajo lastnosti mej. Mejo definiramo kot področje, ki loči homogene dele materiala. Poleg mej med zrnji v polikristaliničnem trdnem elektrolitu in mej med različnimi fazami je v gorivnih celicah pomembna še trojna fazna meja (elektroda/elektrolit/plin), kjer poteka elektrokemijska reakcija. Poznavanje kinetike reakcije je pomembno za optimizacijo delovanja gorivne celice in razvoj materialov.

1 Gorivne celice

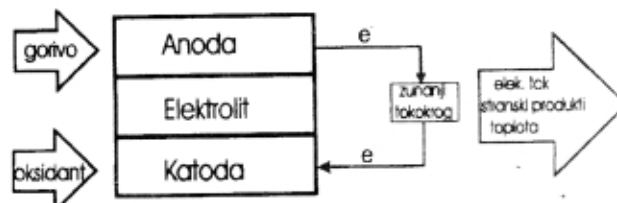
Gorivne celice so naprave za pridobivanje električne energije z elektrokemijsko reakcijo med gorivom in oksidantom. Poznamo več vrst gorivnih celic. Najpogostejša je razdelitev glede na temperaturno območje delovanja (nizko, srednje, visoko) in glede na vrsto elektrolita (tekočine, polimerna membrana, keramični oksidi, staljeni karbonati). Od obeh omenjenih parametrov pa je odvisna uporaba gorivnih celic (za električne centrale, avtomobile, vesoljska plovila ipd).

O visokotemperaturnih keramičnih gorivnih celicah smo v Vakuumistu že govorili /1/. V tem delu pa se bomo omejili na njihove električne lastnosti.

Keramične gorivne celice so sestavljene iz dveh elektrod (anode in katode), ki ju ločuje trdni elektrolit (slika 1). Gorivo (npr. vodik) dovajamo na anodo, kjer se oksidira, sproščeni elektroni pa se odvajajo preko zunanjskega tokokroga. Oksidant (npr. kisik) dovajamo na katodo, kjer se reducira in sprejme elektrone iz zunanjskega tokokroga. Pretok elektronov (od anode proti katodi) preko zunanjskega tokokroga lahko izkoristimo za opravljanje zunanjskega električnega dela.

Komponente, ki sestavljajo gorivne celice, so: elektrolit, katoda, anoda in vezni material. Vsaka komponenta mora imeti določeno stabilnost (kemijsko, fazno, morfološko in dimenzijsko) v oksidacijskem in/ali redukcijskem okolju, kemijsko kompatibilnost z drugimi komponentami in določeno vrsto in stopnjo električne prevodnosti. Gostota elektrolita in veznega materiala mora biti visoka, da preprečuje mešanje plinov, med-

tem ko morata biti anoda in katoda porozni, da omogočata transport plinov na reaktivna mesta. Seveda so pomembne še dobre mehanske lastnosti in nizka cena.

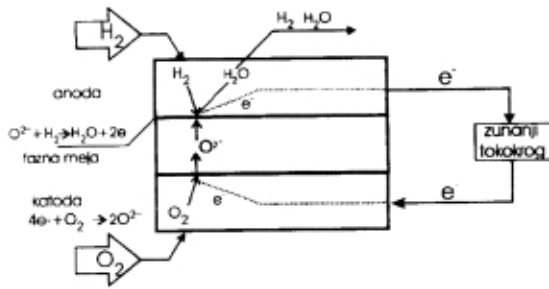


Slika 1: Shema delovanja gorivne celice

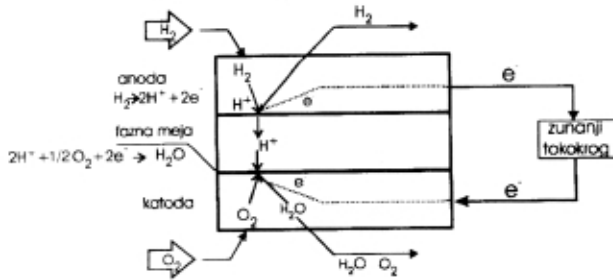
Gorivne celice imajo v primerjavi s standardnimi načini pridobivanja energije kar nekaj prednosti. Izkoristek je večji, ker se električna energija pridobiva direktno iz kemične. Komponente, ki sestavljajo celico, so trdne snovi, kar omogoča različne oblike, ki jih v primerih, ko so sestavni deli celice tekočine /2/, ni mogoče doseči. Visoka temperatura delovanja (>600 °C) poveča hitrost kemijske reakcije. S tem se poveča izkoristek in zmanjša količina stranskih, nezaželenih produktov. Slaba lastnost visokotemperaturnih gorivnih celic pa so posebni materiali, ki so potrebni za obratovanje pri visokih temperaturah, in začetno ogrevanje.

Vodik je sedaj najbolj pogosto gorivo pri keramičnih gorivnih celicah in ga pridobivajo iz ogljikovodikov, alkohola ali premoga. Kot oksidant se uporablja kisik, ki ga je v zraku dovolj. Elektrolit, ki sodeluje pri konverziji vodika (pri čemer nastaja voda), je lahko kisikov ionski prevodnik ali vodikov ionski (protonski) prevodnik. Sedanja generacija keramičnih gorivnih celic lahko glede na elektrolit razdelimo na dva tipa: tiste, ki uporabljajo kisikov ionski prevodnik, in tiste, ki uporabljajo vodikov ionski (protonski) prevodnik (mlajša generacija). Shematski prikaz obeh tipov gorivnih celic prikazujeta sliki 2 in 3. Glavna razlika med njima je mesto v gorivni celici (elektroda), kjer pri reakciji nastaja voda: na oksidni elektrodi (katodi) pri protonskem prevodniku oziroma gorivni elektrodi (anodi) pri elektrolitih, kjer prevajajo kisikovi ioni. Doslej poznani elektroliti za oba tipa keramičnih gorivnih celic so izključno oksidi, zato se tudi gorivne celice imenujejo oksidne gorivne celice (SOFC-solid oxide fuel cells). Najbolj raziskan elektrolit, ki prevaja kisikove ione, je cirkonijev dioksid (ZrO₂), stabiliziran z itrijem (Y), znan pod kraticc YSZ. Kot anoda se uporablja kompozit (Ni/YSZ) v oblik porozne elektrode, kot katoda pa dopiran lantanov manganit (LaMnO₃) /3/.

Obširne raziskave mlajše generacije gorivnih celic na osnovi protonsko prevodnega elektrolita je sprožil odkritje Iwahare in sodelavcev /4/ v osemdesetih letih. Ugotovili so, da določeni oksidi s perovskitno strukturo



Slika 2: Shematski prikaz delovanja gorivnih celic na osnovi kisikovega ionskega prevodnika



Slika 3: Shematski prikaz delovanja gorivnih celic na osnovi vodikovega ionskega prevodnika

na bazi SrCeO₃ in BaCeO₃ v vodikovi atmosferi ali v prisotnosti vodne pare pri visokih temperaturah kažejo protonsko prevodnost. Posledica teh odkritij so bile raziskave možnosti neposredne uporabe teh materialov v visokotemperaturnih vodikovih senzorjih /5/, senzorjih vlage, gorivnih celicah in celicah za elektrolitsko pridobivanje vodika ter v keramičnih elektrokemijskih reaktorjih. Omenjeni oksidi so zanimivi zaradi visoke ionske prevodnosti ter dobre strukturne in kemijske stabilnosti pri teh temperaturah /6-10/. Primer uspešne uporabe protonsko prevodnih oksidov je CaZrO₃, dopiran z indijem, ki je vgrajen v vodikov senzor pri pridobivanju tekočega aluminija /11/. Protonsko prevodnost so v začetku devetdesetih dokazali tudi v ZrO₂, dopiranem s stroncijem, barijem ali kalcijem /12/.

Danes je razvoj gorivnih celic na osnovi protonskega prevodnika omejen na raziskovanje materialov, razjasnitev mehanizma ionske prevodnosti in reakcij ter na preskušanje enojnih celic v laboratorijskem merilu.

1.1 Izgube v gorivnih celicah

Celotna kemijska reakcija v gorivni celici, kjer je gorivo vodik (H₂) in oksidant kisik (O₂), je nastajanje vode:



Elektrokemijsko lahko razliko kemijskega potenciala (tlaka oz. koncentracije) kisika med anodno ($\mu_{O''}$) in katodno stranjo ($\mu_{O'}$) izmerimo kot električno napetost med anodo in katodo po enačbi:

$$\Delta U_0 = \frac{kT}{2} \ln \frac{\mu_{O''}}{\mu_{O'}} \quad (2)$$

pri čemer predpostavimo, da je plin idealen; k je Boltzmanova konstanta, T pa temperatura.

Največja možna napetost, ki jo lahko dosežemo v gorivnih celicah, je ravnotežna napetost (ΔU_0). To je napetost, ki jo izračunamo po Nernstovi enačbi, ko je neto tok enak nič.

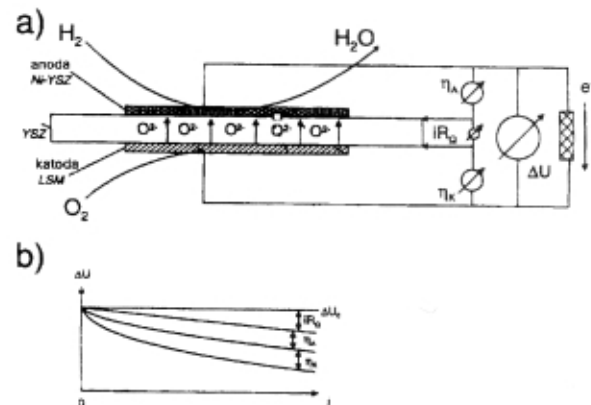
Pri delovni temperaturi keramičnih gorivnih celic (SOFC) med 800 in 1000 °C ter vodik kot gorivu je vrednost teoretične napetosti med 0,9 in 1,1V, odvisno od temperature in parcialnega tlaka reaktivnih komponent.

Navadno je napetost delujoče gorivne celice (ΔU) manjša od ΔU_0 . Če skozi gorivno celico teče tok, celična napetost pade zaradi notranje upornosti in prenapetostnih ali polarizacijskih izgub (slika 4). Napetost delujoče celice je torej:

$$\Delta U = \Delta U_0 - IR_{\Omega} - (\eta_A + \eta_K) \quad (3)$$

kjer je IR_{Ω} ohmska izguba (I je celični tok, R_{Ω} notranja upornost celice), η_A in η_K pa anodna in katodna polarizacija. Ohmske izgube nastanejo zaradi upornosti elektrolita in drugih celičnih komponent, medtem ko so polarizacijske izgube povezane z elektrokemijskimi reakcijami, ki potekajo na faznih mejah med elektrodo in elektrolitom. Kinetika teh reakcij in fazne meje igrajo pomembno vlogo pri določevanju in odpravljanju izgub. Pomembni procesi, ki v gorivnih celicah predstavljajo izgube, nastanejo zaradi onesnaženja goriva z raznimi sulfidi, ki zasedejo aktivna mesta na površini elektrode.

V tem delu se bomo osredotočili na procese, zaradi katerih nastajajo polarizacijske izgube na faznih mejah, kjer poteka elektrokemijska reakcija. Ker sta reakciji oksidacije goriva ali redukcije oksidanta reakciji heterogene katalize, igra pri polarizacijskih izgubah pomembno vlogo elektroda kot katalizator.



Slika 4: Izgube v gorivnih celicah na faznih mejah

2 Fazne meje

Za samo razumevanje procesov je pomembno, da poznamo lastnosti posameznih komponent (od elektrolita do elektrode) na mikroskopskem nivoju. Pomembno vlogo ima fazna meja. Definiramo jo kot področje, ki loči posamezne homogene dele materiala. V polikristaliničnem materialu so to meje med zrnji, v sistemu dveh ionskih prevodnikov je to meja med njima, meja med ionskim prevodnikom in izolatorjem, pri polprevodniških elementih gre velikokrat za mejo med različno dopiranimi polprevodnikoma, pomemb-

no vlogo pa igra tudi meja med materialom in elektrodami, preko katerih priključimo zunanjo napetost ali električni tok.

Kako lahko meje raziskujemo z elektrokemijskimi metodami? Najosnovnejša elektrokemijska podatka, s katerima opišemo električne oz. elektrokemijske lastnosti meje, sta reakcijska upornost oziroma prevodnost meje in njena kapacitivnost. Prevodnost meje nam pove, kako hitro lahko nosilci naboja prehajajo skozi mejo. Z drugimi besedami, prevodnost je sorazmerna hitrosti reakcije na fazni meji. Podatek o kapacitivnosti meje za praktično uporabo ni pomemben, pri samem razumevanju procesov pa je ključen člen, saj lahko iz kapacitivnosti sklepamo na strukturo fazne meje, njeno debelino itd., kar pa posredno določa prevodnost fazne meje.

Prevodnost na fazni meji ali tik ob njej je lahko manjša ali večja od prevodnosti električno nevtralnega dela elektrolita, odvisno od tega, ali je gostota nosilcev naboja manjša ali večja /13/. Ker so električne lastnosti meje v splošnem anizotropne, posebej opisujemo električne lastnosti v smeri vzporedno in pravokotno na mejo. Bolj raziskane so električne lastnosti v smeri vzporedno z mejo. Liang /14/ je odkril, da je mogoče ionsko prevodnost LiJ z dodatkom izolatorja Al_2O_3 v submetrski obliki povečati za več redov velikosti. Podobne efekte so odkrili pri srebrovih halidih /15/, kjer je eksperimentalne meritve električne prevodnosti možno razložiti z modelom prostorskega naboja /16/.

Znatno manj pozornosti so raziskovalci posvetili vplivom električnih lastnosti v smeri pravokotno na mejo. Del študij /17-19/ je temeljil na meritvah kapacitivnosti mejnega področja med ionskim prevodnikom in inertno elektrodo, ki ne omogoča enosmernega toka preko meje. Z uporabo reverzibilnih elektrod, ki omogočajo relativno hitro elektrokemijsko reakcijo, pa so poleg kapacitivnosti merili tudi upornost meje /20/.

Lastnosti mejnih področij, tako vzporedno kot pravokotno, so vsekakor najbolj raziskane v polprevodnikih. Nasprotno pa je vpliv meje na lastnosti trdnih ionskih prevodnikov še vedno slabo poznan, eksperimentalni rezultati pa so pogosto neustrezno pojasnjeni.

2.1 Ravnotežna struktura fazne meje

V nasprotju z relativno dobro poznano defektno strukturo in prevajanjem v gmoti elektrolita, je defektna struktura površinske plasti elektrolita na fazni meji manj poznana /21-24/. V mejnem področju je razporeditev točkastih napak, ki določajo prevodnost elektrolita, drugačna kot v gmoti kristala. V tem področju poleg običajnih zunanjih eksperimentalnih parametrov (temperatura, koncentracije dopanta, parcialnega tlaka kisika), ki določajo lastnosti gmote elektrolita, na delce vpliva še prisotnost druge faze. Če je sosednja faza kovinska elektroda, preko katere priključimo zunanjo napetost, ki je dodatni parameter in vpliva na koncentracijo nabitih delcev tik ob mejnem področju. Dodaten dejavnik, ki vpliva na razporeditev napak tik ob fazni meji, je še elektrokemijska reakcija, pri kateri nosilci naboja prehajajo iz ene faze v drugo in pri tem sprejmejo ali oddajo elektron.

Porazdelitev in koncentracija nosilcev naboja v mejni plasti dane faze sta odvisni od elektrokemijskih lastnosti obeh faz. Ker so delci nabiti, se pri tem ustvari

električno polje, ki kompenzira presežek nabitih delcev. V termodinamskem ravnotežju je elektrokemijski potencial (μ) povsod enak, kar pomeni, da mora nastati potencialna razlika ($\Delta\phi$) med površino in gmoto snovi. Elektrokemijski potencial lahko izrazimo s približno zvezo:

$$\mu_j = \mu_j^0 + z_j e \Delta\phi = \mu_j^0 + kT \ln c_j + z_j e \Delta\phi \quad (4)$$

Zaradi termičnega gibanja delcev potencialna razlika med površino in gmoto snovi ni skokovita, temveč se postopoma spreminja preko področja, širokega več Debyeovih dolžin /25/ (L_D):

$$L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2e^2 c_\infty}} \quad (5)$$

kjer imajo konstante k , T , e , ϵ in ϵ_0 navaden pomen, c_∞ pa pomeni koncentracijo nosilcev naboja v gmoti elektrolita.

2.2 Elektrokemijske lastnosti fazne meje

Fazne meje lahko z elektrokemijskega vidika opišemo s kombinacijo upornosti in kapacitivnosti. Upornost je obratno sorazmerna hitrosti reakcije, ki omogoča prenos naboja preko fazne meje; iz izmerjene kapacitivnosti pa nazaj lahko sklepamo na strukturo fazne meje.

Pri idealno polarizabilni fazni meji - elektrodi, kjer elektrokemijska reakcija ni možna, lahko na količino naboja oziroma nosilcev naboja v območju prostorskega naboja (sredico zanemarimo) enostavno vplivamo z zunanjo napetostjo (prenapetostjo). S spremembo količine separiranega naboja (Q) pri znani spremembi potenciala η je definirana diferencialna kapacitivnost (C_{dl}), ki je, nasprotno od navadne kapacitivnosti, odvisna od prenapetosti (η) po enačbi:

$$C_{dl} = \frac{dQ}{d\eta} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{L_D} \left(\frac{ze(\phi_{x=0} - \phi_x + \eta)}{2kT} \right) \quad (6)$$

Kapacitivnost fazne meje (zanemarimo interakcije med defekti) je neodvisna od zunanje prenapetosti v primeru, ko so vsi nosilci naboja koncentrirani le v sredici mejnega področja, in jo izračunamo po enačbi: $\epsilon \epsilon_0 S/L_1$, kjer je L_1 debelina sredice mejnega področja.

V primeru idealno polarizabilne meje delci ne morejo prehajati skozi fazno mejo in se ob njej le kopičijo. Taka meja je idealna za merjenje kapacitivnosti. Idealno nepolarizabilna fazna meja pa je tista, na kateri poteka elektrokemijska reakcija prenosa naboja z iona, ki prehaja iz ene faze v drugo in pri tem odda elektron, izredno hitro. Upornost reakcije prenosa naboja (R_{ct}) je v tem primeru zanemarljivo majhna, kapacitivnosti ni mogoče meriti. Ob meji zaradi hitre reakcije ni nikakršnega kopičenja naboja. Realne fazne meje kažejo tako kapacitivne kot uporovne lastnosti.

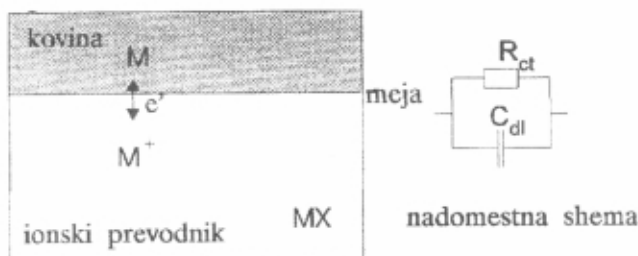
Diferencialno upornost prenosa naboja izračunamo z odvajanjem prenapetosti po toku, ki teče skozi fazno mejo $R_{ct} = \partial\eta/\partial i$.

Odvisnost toka od prenapetosti na fazni meji je pri dani temperaturi določena z Butler-Volmerjevo enačbo /26/:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \quad (7)$$

pri čemer je α faktor simetrije anodnega prehoda, R plinska konstanta, F Faradayeva konstanta, η prenapetost ($\varphi - \varphi_0$) in i_0 gostota izmenjalnega toka, ki je odvisna od narave kovine in njenih katalitskih lastnosti pri ravnotežnem potencialu (φ_0).

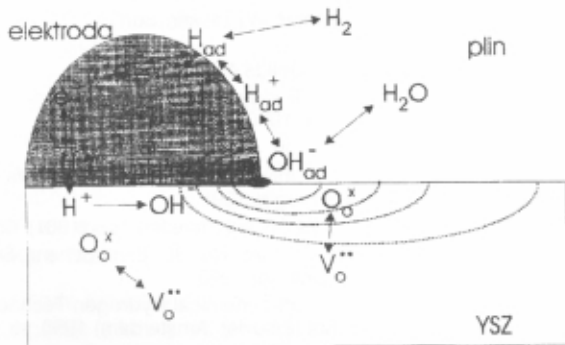
Velikokrat elektrokemijske lastnosti fazne meje opišemo z modelsko nadomestno shemo. Na sliki 5 je prikazana nadomestna shema za enostopenjsko reakcijo prenosa naboja. R_{ct} je upornost, ki ustreza reakciji prenosa naboja, kjer kovinski atom odda elektron in se kot ion vgradi v kristalno mrežo materiala (ionskega prevodnika). C_{dl} je kapacitivnost dvojne plasti, ki nastane zaradi prerazporeditve nosilcev naboja na strani ionskega prevodnika.



Slika 5: Planarni model fazne meje z enostopenjsko reakcijo prenosa naboja, ki ga lahko ponazorimo z najenostavnejšo nadomestno shemo

Ta model opisuje le elektrokemijsko reakcijo in neenaakomerno porazdelitev nosilcev naboja le v eni smeri ter za planarno geometrijo. V mnogih realnih primerih je poleg te treba upoštevati še difuzijo reaktantov k fazni meji ali od nje in/ali kemijsko reakcijo, ki je sklopljena z elektrokemijsko reakcijo.

V primeru gorivnih celic (SOFC) je model za opis elektrokemijskih lastnosti fazne meje bolj zapleten. Elektrokemijska reakcija lahko poteka le, če so prisotne tri faze: plin, elektroda in elektrolit. Slika 6 shematsko prikazuje situacijo na anodni strani gorivne celice z oksidnim prevodnikom kot elektrolitom. Nevtralne molekule plina, npr. H_2 in atomi vodika, se adsorbirajo



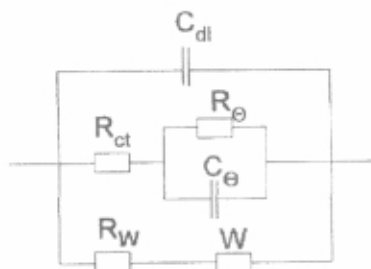
Slika 6: Shematski prikaz možnih reakcij na anodni strani gorivne celice, kjer je elektrolit kisikov ionski prevodnik YSZ

na površino elektrode. Del adsorbiranega plina se oksidira, proдре v elektrolit, kjer reagira s kisikovimi ioni, končni produkt pa je voda. Drugi del adsorbiranega vodika reagira z adsorbiranimi kisikovimi ioni iz elektrolita, pri čemer spet nastane voda.

Nadomestna shema, s katero lahko opišemo vsa ravnotežja na fazni meji v gorivnih celicah, ni enostavna in še vedno ni splošno privzetega modela, ki bi natančno opisal dogajanje na trojni fazni meji.

Eden od pogosto uporabljenih modelov /27/, ki lahko opiše elektrokemijske lastnosti trojne fazne meje, je na sliki 7. Model poleg reakcije prenosa naboja (R_{ct}) in kapacitivnosti zaradi dvojne plasti (C_{dl}) vključuje še upornost (R_{θ}) in kapacitivnost (C_{θ}) zaradi adsorpcije in difuzije reaktantov (H_2 , H_{ad}) ali produktov. Če sta adsorbirani dve zvrsti (npr. reaktanti in produkti), moramo nadomestno shemo dopolniti z dodatnim RC-členom.

Za kvantitativno določitev parametrov v nadomestni shemi, in s tem ustreznih elektrokemijskih parametrov trojne fazne meje, moramo poznati velikost kontaktne površine, na kateri se odvija elektrokemijska reakcija, porazdelitev električnega polja v okolici kontaktne površine ipd. Kot je razvidno s slike 6, reakcija ni omejena samo na linijo, kjer se stikajo vse tri faze (TPB - "three phase boundary"), ampak poteka tudi na težko določljivi površini, ki sega tako v elektrodo kot v elektrolit. Zato konfiguracija, kakršna je na primer prikazana na sliki 6, ne omogoča natančne določitve elektrokemijskih parametrov trojne fazne meje.



Slika 7: Splošna nadomestna shema za reakcijo na trojni fazni meji

S slike 6 je razvidno, da elektrokemijske reakcije na trojni fazni meji oz. v njeni bližini lahko razdelimo na več stopenj: reakcija prenosa naboja, disociacija molekule v atome (npr. $H_2 \rightarrow 2H_{ad}$) in masni transport. Določen je z difuzijo substance, ki se porablja (npr. H_2), na(po) površino(i) elektrode in substance, ki nastaja (H_2O), od površine elektrode. Hitrost celotne elektrokemijske reakcije določa stopnja, ki je najpočasnejša (RDS - "rate determining step") in zato najpomembnejša.

3 Vpliv elektrodnega materiala na reakcijo

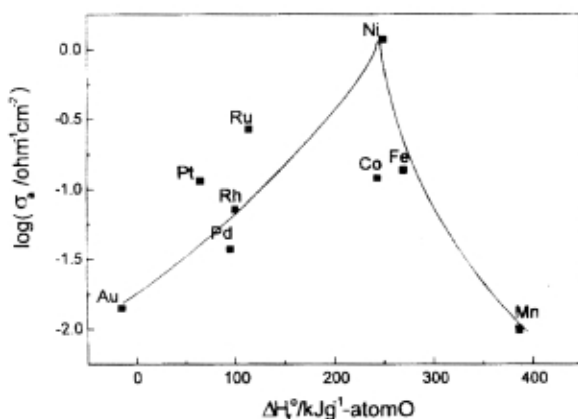
Reakcija na trojni fazni meji elektroda/elektrolit/plin je heterogena kataliza, kjer ima pomembno vlogo elektroda kot katalizator /28/. V tem delu primerjamo samo kovine, ki se v literaturi pojavljajo kot potencialni kandidati za elektrode na anodni strani gorivne celice.

V literaturi obstajajo jasni dokazi, da je gostota izmenjalnega toka za reakcijo na anodni strani gorivne celice ($H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$) odvisna od vrste

elektrode. Elektrokatalitska aktivnost kovin, merjena pri temperaturi 1000 °C, v atmosferi H₂ in 3,3 %H₂O na YSZ za točkasto elektrodo, pada v naslednjem vrstnem redu /29,39/: Fe>Co>Cu>Ni>Pt>Ag. Cu ima pri visokih temperaturah celo višjo aktivnost kot Pt, ki velja za najboljšo katalitsko kovino pri nižjih temperaturah /31/. Nekoliko drugačen vrstni red za Fe, Co in Ni podaja Setoguchi s sodelavci /32/ za porozne kovinske elektrode. Pri nanašanju elektrodne prevodnosti (1/R_p) proti standardni toploti za tvorbo oksidov so dobili t.i. "volcano plot" (slika 8). Najvišjo točko v tem grafu zaseda Ni-elektroda. Na podlagi tega grafa trdijo, da je to močan dokaz, da oksidi kovin igrajo pomembno vlogo v elektrodnem mehanizmu. Po drugi strani pa podoben "volcano plot" dobimo z nanašanjem katalitskih aktivnosti (tok pri določenem potencialu) v odvisnosti od moči vezi kovina-H ali ΔH_{ad} .

V splošnem lahko povzamemo, da pri razlagah elektrokatalitske aktivnosti kovin avtorji upoštevajo predvsem fizikalno-kemijske lastnosti kovin, kot so: tališče, kohezivna energija, medatomske razdalje, stisljivost, toplota sublimacije, površinska energija in termoionsko izstopno delo /33/.

Dodatni dejavnik, ki posredno vpliva na katalitske lastnosti kovin, je onesaženje goriva z različnimi sulfidi. Le-ti zasedejo aktivna mesta na površini elektrode in s tem preprečujejo elektrokemijsko reakcijo na reaktivnih mestih.



Slika 8: Graf v obliki vulkana pri nanašanju prevodnosti kot funkcija standardne toplote za tvorbo oksidov za različne elektrodne materiale

4 Sklepi

Za razumevanje in s tem optimizacijo procesov v gorivni celici je pomembno, da poznamo lastnosti posameznih komponent (od elektrolita do elektrode) na mikroskopskem nivoju. Pomembno vlogo ima mejno področje med posameznimi komponentami (elektroda/elektrolit), pa tudi meje znotraj posamezne komponente gorivne celice (npr. v elektrolitu, v elektrodah). Pri gorivnih celicah je pomembna še trojna meja med plinom, elektrodo in ionskim prevodnikom, to je t.i. trojna fazna meja (TPB-"three phase boundary"), kjer poteka reakcija oksidacije goriva ali redukcije oksidanta.

Reakcija poteka preko več vmesnih stopenj, npr: reakcija prenosa naboja, adsorpcija na površino katalizatorja (elektrode) blizu trojne fazne meje, kemijska

reakcija vmesnih produktov na površini ter površinska difuzija adsorbiranih delcev, zaradi česar se poveča reakcijska površina. Vsaka od vmesnih stopenj je lahko zaradi različnih vzrokov blokirana in povzroči prenapetost, kar zmanjša hitrost reakcije. Nanjo vpliva tudi kovina kot katalizator, ki lahko pospeši eno ali več stopenj v celotni elektrokemijski reakciji. Hitra elektrokemijska reakcija poteka takrat, ko je vsota vseh delnih prenapetosti majhna; torej če vse vmesne stopnje celotne elektrokemijske reakcije potekajo dovolj hitro.

Zahvala. Za kritičen pregled rokopisa se zahvaljujeva dr. Petru Panjanu in Mihi Čekadi.

Reference

- /1/ P. Panjan, Vakuunist 17 (1997) 2, 13
- /2/ N.Q. Minh, "High temperature Fuel Cells. Part 2. The Solid Oxide Cell", *Chemtech*, 21 (1991),120
- /3/ N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), 563
- /4/ H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* 3 (1981) 4, 79
- /5/ W. Engelen, A. Buekenhoudt, J. Luyeten, F. De' Schutter, *Solid State Ionics* 96 (1997), 55
- /6/ H. Iwahara, H. Uchida, T. Esaka, *Prog. Batteries Solar Cells* 4 (1982), 79
- /7/ H. Iwahara, H. Uchida, K.Ono, K. Ogaki, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988), 529
- /8/ T. Schreban, W. K. Lee, A.S. Nowick, *Solid State Ionics* 28-30 (1988), 585
- /9/ I. Kosacki, J. Schoonman, M. Balkanski, *Solid State Ionics* 57 (1992), 345
- /10/ N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis, *Solid State Ionics* 79 (1995),161
- /11/ T. Yajima, K. Koide, N. Fukatsu, T. Ohaski, H. Iwahara, *Sensor and Actuators B* 13-14 (1993), 697
- /12/ T. Yajima, H. Kazeoka, T.Yogo, H. Iwahara, *Solid State Ionics* 47 (1991), 271
- /13/ J. Jamnik, J. Maier, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997), 23
- /14/ C.C. Liang, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973),1289
- /15/ K. Shahi, J.B. Wagner, Jr., *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981), 6
- /16/ J. Maier v *Superionic and Solid Electrolytes, Recent Trends*, Ed. L. Laskar and S. Chandra (Academic Press, New York, 1989) p.137
- /17/ I.D. Remez, Y. N. Chebotin, *Electrochim. Acta* 19 (1984),1389
- /18/ Y. N. Chebotin, I.D. Remez, L.M. Solovievam, S.V. Karpachev, *Electrochim. Acta* 29 (1984),13 81
- /19/ N. L. Robertson, J. N. Michaels, *J. Electrochem. Soc.* 138, (1991),1494
- /20/ U. Lauer, J. Maier, *Solid State Ionics* 53-54 (1992), 885; *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992),1472
- /21/ J. Jamnik, Disertacija, Univerza v Ljubljani, FNT, Oddelek za fiziko, 1994
- /22/ R. C. Baetzold, J. F. Hamilton, *Surf Sci.* 41 (1974), 359
- /23/ G. Hegenbard, Th. Müssing, *Surf Sci.* 275 (1992), L655
- /24/ R. C. Baetzold, Y. T. Tan, P. W. Tasker, *Surf Sci.* 195 (1988), 579
- /25/ J. Maier, *J. Phys. Chem. Solids* 46 (1985), 309
- /26/ J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy v: *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970, Vol. 2
- /27/ Peter Hotappels, Disertacija, Jülich, 1996
- /28/ Darja Kek, Disertacija, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1998
- /29/ E.J.L. Schouler, H.S. Isaac, *Solid State Ionics* 5 (1981), 555
- /30/ H.H. Eysler, Extended abstract No. 36, *Electrochem. Soc. Meeting*, Atlantic City, October 1970
- /31/ H. Wendt, V. Plzak, v: *Electrochemical Hydrogen Technologies*, edited by H. Wendt (Elsevier, Amsterdam) 1990, str. 15
- /32/ T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992), 2875
- /33/ M. Enyo v: *In Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Edited by: B.E. Conway, J.O'M. Bockris (E. Yeager, S.U.M) 1983, Vol. 7