

**ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΚΕΡΑΜΟΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΑΝΟΔΩΝ ΝΙ/YSZ
ΚΑΙ ΝΕΑ ΜΕΘΟΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΕΙΚΟΝΩΝ ΓΙΑ ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΜΗΚΟΥΣ
ΟΡΙΟΥ ΤΡΙΩΝ ΦΑΣΕΩΝ**

Δ. Πρεσβύτες, Κ. Βαγενάς

Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών Καραθεοδωρή 1, ΤΚ-26504, Πάτρα

A. Faes , J. Van Herle

Industrial Energy Systems Laboratory (LENI), Ecole Polytechnique Federale
de Lausanne (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland

A. Hessler-Wyser

Interdisciplinary Centre for Electron Microscopy (CIME), Ecole Polytechnique Federale
de Lausanne (EPFL), CH-1015 Lausanne, Switzerland

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία χαρακτηρίστηκε η χρονική εξέλιξη της μικροδομής των ανόδων κυψελών καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC) με χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης. Με χρήση μίας νέας τεχνικής ανάλυσης εικόνων SEM διαχωρίστηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν οι φάσεις της ανόδου (νικέλιο, ζirkονία και πόροι) δίνοντας την αναλογία φάσεων και μία απ' ευθείας εκτίμηση του μήκους ορίου τριών φάσεων. Επίσης, αναπτύχθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την υποβάθμιση της ανόδου λόγω πυροσυσσωμάτωσης της μεταλλικής φάσης και την συνεπαγόμενη μείωση του μήκους ορίου τριών φάσεων. Η χρονική μεταβολή του μήκους ορίου τριών φάσεων μπορεί να εκτιμηθεί από τον ρυθμό υποβάθμισης και τη χρήση θεμελιωδών λειτουργικών και δομικών παραμέτρων. Ο συνδυασμός του μαθηματικού μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων επιτρέπει την διάκριση της υποβάθμισης που οφείλεται σε πυροσυσσωμάτωση επί της ολικής υποβάθμισης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι κυψέλες καυσίμου στερεού οξειδίου (Solid oxide fuel cells, SOFC) αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη τεχνολογία παραγωγής ενέργειας. Ανάμεσα στα πλεονεκτήματά τους είναι η μεγάλη απόδοση, η ευελιξία καυσίμου και η σχετική απλότητα του συστήματος [1]. Παρ' ότι όμως έχουν επιτευχθεί μεγάλοι χρόνοι ζωής σε αυτές τις κυψέλες, το κυριότερο πρόβλημα τους παραμένει η σταθερά υψηλή απόδοση για όλο το χρόνο ζωής της κυψέλης. Ως υποβάθμιση ορίζουμε την πτώση στο δυναμικό λειτουργίας της κυψέλης, όταν αυτή λειτουργεί υπό σταθερή πυκνότητα ρεύματος, και εκφράζεται σε mV/1000h. Οι λόγοι που οδηγούν στην υποβάθμιση της κυψέλης είναι πολλαπλοί και οφείλονται σε όλα τα μέρη της κυψέλης αλλά και τις αλληλεπιδράσεις τους (π.χ. αλλαγή φάσης στον ηλεκτρολύτη που συνοδεύεται από μείωση στην ιοντική αγωγιμότητα [2], αντίδραση του καθοδικού ηλεκτροδίου με το χρώμιο του συνδετικού χάλυβα και δημιουργία ηλεκτρικά μονωτικού στρώματος [3]). Η πυροσυσσωμάτωση των καταλυτικών σωματιών νικελίου είναι μία από τις κύριες αιτίες υποβάθμισης της ανόδου και αφορά στην αναδιάταξη της δομής των σωματιών νικελίου πάνω στην δομή του ηλεκτρολύτη ζirkονίας, λόγω της υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας που είναι κοντά στην θερμοκρασία τήξης του νικελίου, και λόγω της υψηλής επιφανειακής τάσης ανάμεσα στην ζirkονία και το νικέλιο. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται μία μέθοδος για την μέτρηση του μήκους ορίου τριών φάσεων από εικόνες SEM και ένα μαθηματικό μοντέλο που περιγράφει την μείωση του μήκους ορίου τριών φάσεων λόγω της πυροσυσσωμάτωσης. Με συνδυασμό των δύο μπορεί να εκτιμηθεί το ποσοστό της υποβάθμισης που οφείλεται στην πυροσυσσωμάτωση της ανόδου επί της συνολικής υποβάθμισης της κυψέλης.

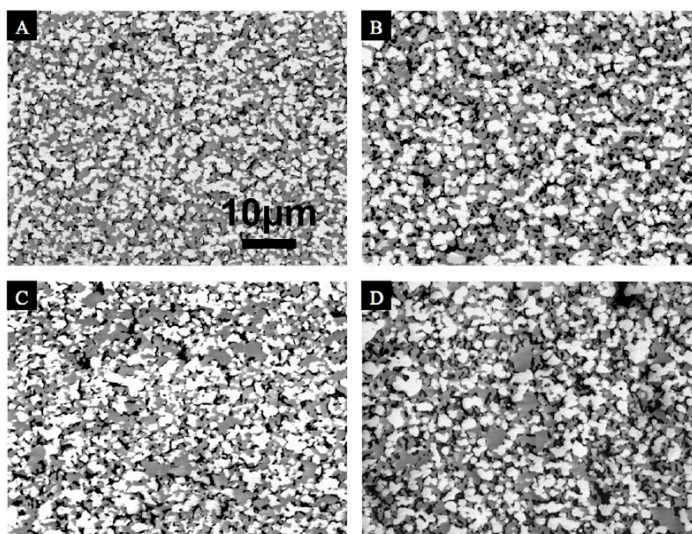
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι άνοδοι των κυψελών κατασκευάστηκαν με την μέθοδο tape-casting χρησιμοποιώντας 55% κ.β. σκόνη NiO και 45% κ.β. σκόνη YSZ και πυροσυσσωματώθηκαν μετά την εναπόθεση ενός λεπτού φιλμ ηλεκτρολύτη ζirkονίας πάχους 5-10 μm. Στις συστοιχίες (stack) A-C εναποτέθηκε καθοδικό ηλεκτρόδιο LSF με τη μέθοδο screen-printing ενώ στην συστοιχία D εναποτέθηκε καθοδικό ηλεκτρόδιο LSM+YSZ. Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας για κάθε συστοιχία. Μετά το πέρας των πειραμάτων, λήφθηκαν δείγματα από συγκεκριμένο τμήμα της ανόδου τα οποία ενσωματώθηκαν σε ρητίνη.

Πίνακας 1. Συνθήκες και χρόνοι λειτουργίας για τις συστοιχίες.

Συστοιχία	A	B	C	D
Χρόνος λειτουργίας (ώρες)	158	240	1130	1900
Μέση πυκνότητα ρεύματος (A/cm ²)	0.35	0.46	0.28	0.46
Μέση υποβάθμιση συστοιχίας (μV/h)	-592	-755	-262	-54

Στον πίνακα 1 φαίνεται ότι η συστοιχία D αν και λειτούργησε για αρκετά μεγαλύτερους χρόνους από τις υπόλοιπες, παρουσίασε σημαντικά χαμηλότερη συνολική υποβάθμιση. Αυτό συνέβη γιατί σε αυτή τη συστοιχία χρησιμοποιήθηκε νεότερης τεχνολογίας καθοδικό ηλεκτρόδιο καθώς και βελτιστοποιημένοι συνδετικοί χάλυβες, αλλά και διαφορετική δομή ανόδου, όπως φαίνεται στο σχήμα 1, μειώνοντας έτσι σε πολύ μεγάλο βαθμό την συνολική υποβάθμιση.



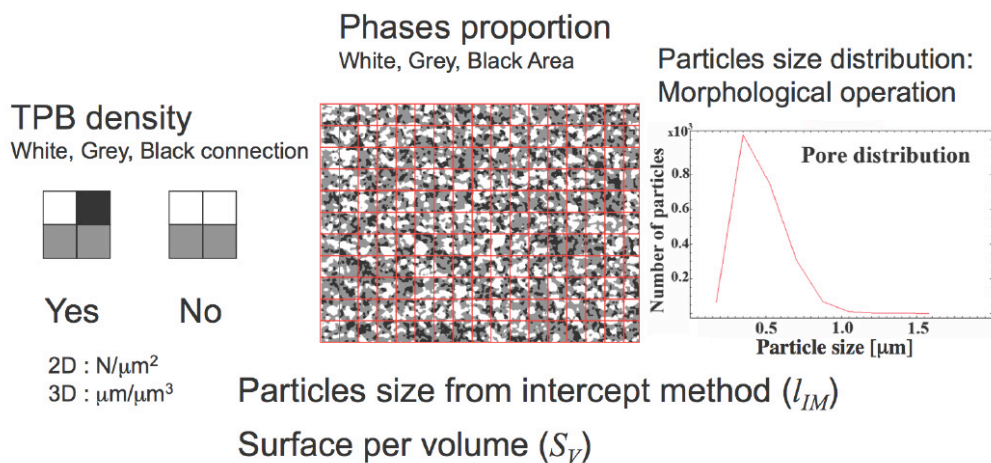
Σχήμα 1. Εικόνες SEM σε ίδιο επίπεδο μεγένθυσης για την συστοιχία C σε μηδενικό χρόνο (a) και 1130 ώρες λειτουργίας (b) και την συστοιχία D σε μηδενικό χρόνο (c) και 1900 ώρες λειτουργίας (d).

Με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης λήφθηκαν εικόνες κάθετης τομής της ανόδου. Για να αυξηθεί η διακριτική ικανότητα ανάμεσα στις φάσεις του νικελίου και της ζirkονίας αναπτύχθηκε μία νέα τεχνική που κάνει χρήση απεικόνισης δευτερευόντων ηλεκτρονίων (Secondary electron imaging) σε χαμηλή τάση 1kV [4]. Οι εικόνες που λήφθηκαν αναλύθηκαν με κώδικα Mathematica που αναπτύχθηκε ειδικά και τη χρήση του πακέτου “Digital image processing”. Οι εικόνες SEM επεξεργάζονται έτσι ώστε να μετασχηματιστούν τα 256 επίπεδα γκριζών χρώματος με τέτοιο τρόπο ώστε να απομείνουν μόνο τρία, κάθε ένα από τα οποία να αντιστοιχεί σε μία ξεχωριστή φάση από τις τρεις φάσεις της ανόδου (νικέλιο,

ζirkονία και πόροι) [4]. Η ανάλυση των εικόνων αποσκοπεί στην εξαγωγή ποσοτικών δεδομένων για την μικροδομή της ανόδου.

Τα δεδομένα που λαμβάνονται είναι

- **Κλάσμα όγκου** : υπολογίζεται από τις επιφανειακές αναλογίες στην εκάστοτε εικόνα.
- **Μέγεθος σωματίων** - μέθοδος “διακοπής” : η εικόνα σαρώνεται ανα 10 pixel και μετρώνται οι φορές που η κάθε γραμμή “διακόπηκε” από ένα σωματίο κάθε φάσης. Γνωρίζοντας το μήκος της γραμμής L και το κλάσμα όγκου V_i μπορεί να υπολογιστεί το μέγεθος του σωματίου l_i από τη σχέση $l_i = (L \cdot V_i) / N$.
- **Μέγεθος σωματίων** - μέθοδος μορφολογικής επεξεργασίας : η κατανομή μεγέθους μπορεί να υπολογιστεί θεωρώντας ένα σχήμα αναφοράς για μία δεδομένη εικόνα (οκτάγωνο στην συγκεκριμένη περίπτωση) και αφαιρώντας τα στοιχεία που ταιριάζουν στο συγκεκριμένο μέγεθος και σχήμα από την εικόνα. Επαναλαμβάνοντας την διαδικασία σε βήματα και μεγαλώνοντας το σχήμα αναφοράς, σε κάθε βήμα “χάνεται” συγκεκριμένη επιφάνεια που αντιστοιχεί στο σχήμα, η οποία μπορεί να συσχετιστεί με τον αριθμό των σωματίων αν γνωρίζουμε την επιφάνεια τους.
- **Αναλογία επιφάνειας προς όγκο για κάθε φάση i** : τα δεδομένα αυτά εξάγονται απ’ ευθείας από την μέθοδο διακοπής από την σχέση $S_{v,i} = N_i / L$
- **Μήκος ορίου τριών φάσεων** : προκύπτει από την μέθοδο διακοπής, σαρώνοντας την εικόνα με μία μήτρα 2x2 pixel, όπως φαίνεται στο σχήμα 2, και συγκρίνοντας γειτονικά pixel μεταξύ τους. Με αυτό τον τρόπο προκύπτει ο αριθμός των pixel με συγκεκριμένη γεινίαση που μπορεί να μετατραπεί σε μήκος ορίου τριών φάσεων ανά όγκο ανόδου ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$).



Σχήμα 2. Επεξεργασία εικόνας με την μέθοδο διακοπής από την οποία προκύπτει η αναλογία φάσεων, η επιφάνεια σωματίων νικελίου ανά όγκο, το μέγεθος και η κατανομή μεγεθών των σωματίων και το μήκος ορίου τριών φάσεων.

Στο σχήμα 3 φαίνονται οι πειραματικές τιμές για το μέγεθος των σωματίων νικελίου όπως αυτές υπολογίστηκαν από τις εικόνες SEM με την μέθοδο της διακοπής. Όπως φαίνεται το μέγεθος των σωματίων νικελίου αυξάνει σε μεγάλο βαθμό κατά τις πρώτες 200 περίπου ώρες λειτουργίας της συστοιχίας, ενώ στην συνέχεια η αύξηση είναι πολύ μικρότερη. Λαμβάνοντας υπ’ όψη και παλιότερες μελέτες που προτείνουν μαθηματικές σχέσεις για την αύξηση του μεγέθους των σωματίων νικελίου (π.χ. Ostwald ripening [5]) προτάθηκε μία σχέση, παρόμοια με την σχέση που περιγράφει την φόρτιση ενός πυκνωτή, η οποία χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ακτίνας σε κάθε χρονικό σημείο :

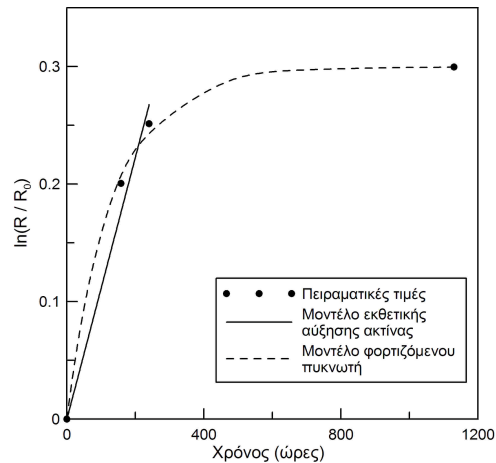
$$R = (R_{\max} - R_0) \left(1 - \exp(-k_{s, \text{cap}} t) \right) + R_0 \quad (1)$$

όπου R_{\max} και R_0 η μέγιστη και τελική ακτίνα, t ο χρόνος λειτουργίας και k_s, Cap η σταθερά ρυθμού της πυροσυσσωμάτωσης.

Ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους των σωματίων νικελίου μειώνεται, μετά από τις πρώτες 500 ώρες περίπου, γιατί η δομή του υποστρώματος ζirkονίας εμποδίζει τα σωματία νικελίου από το να αυξάνονται συνεχώς. Για να περιγράψουμε τον τρόπο αύξησης των σωματίων, στην πρώτη περιοχή, που η πυροσυσσωμάτωση είναι ο κύριος μηχανισμός υποβάθμισης, υποθέσαμε ότι η ακτίνα τους αυξάνει εκθετικά με τον χρόνο σύμφωνα με τη σχέση [4]:

$$R = R_0 \exp(k_s t) \quad (2)$$

όπου R η ακτίνα του σωματίου, R_0 η αρχική ακτίνα, k_s η σταθερά ρυθμού για την διεργασία της πυροσυσσωμάτωσης και t ο χρόνος λειτουργίας της κυψέλης. Αυτή η σχέση προκύπτει από ισοζύγιο μάζας των σωματίων νικελίου στην άνοδο και με την υπόθεση ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά και ότι ο ρυθμός πυροσυσσωμάτωσης είναι ανάλογος με την επιφάνεια επαφής των γειτονικών σωματίων νικελίου. Η σχέση (2) ισχύει στην περιοχή που ακτίνα των σωματίων δεν έχει φτάσει το μέγιστο μέγεθος που επιτρέπεται από τα όρια κόκκων του υποστρώματος YSZ. Στο σχήμα 3 συγκρίνονται οι πειραματικές τιμές της ακτίνας των σωματίων νικελίου με τα προτεινόμενα μοντέλα.



Σχήμα 2. Μέγεθος σωματίων νικελίου στην άνοδο για διαφορετικούς χρόνους λειτουργίας.

Για να περιγράψουμε μαθηματικά την συσχέτιση της χρονικής εξέλιξης του μήκους ορίου τριών φάσεων με θεμελιώδεις δομικές και λειτουργικές παραμέτρους της ανόδου χρησιμοποιούμε την προσέγγιση υψηλού πεδίου της εξίσωσης Butler-Volmer [6], η οποία συνδέει την πυκνότητα ρεύματος i με την υπέρταση η του ηλεκτροδίου :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) \Rightarrow \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) = \frac{\alpha F \eta}{RT} \quad (3)$$

όπου i_0 η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής, F η σταθερά του Faraday, α ο ανοδικός συντελεστής μεταφοράς (λαμβάνομενος ίσως με 0.5), R η σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία λειτουργίας. Για σταθερή πυκνότητα ρεύματος διαφορίζοντας την (3) έχουμε :

$$-d \ln i_0 = \frac{\alpha F}{RT} d\eta = \frac{\alpha F}{RT} \frac{d\eta}{dt} dt \approx \frac{\alpha F}{RT} \frac{\Delta\eta}{\Delta t} dt = -\frac{\alpha F}{RT} \frac{\Delta U}{\Delta t} \quad (4)$$

όπου U είναι το δυναμικό της συστοιχίας και $\Delta U/\Delta t$ είναι ο πειραματικά μετρήσιμος ρυθμός υποβάθμισης. Στην ανωτέρω εξίσωση θεωρούμε U_0 το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος οπότε $U=U_0$ -η και συνεπώς $\Delta\eta=-\Delta U$. Έτσι ολοκληρώνοντας την (4) έχουμε :

$$\ln\left(\frac{i_0}{i_0^0}\right) = \frac{aF}{RT} \left(\frac{\Delta U}{\Delta t}\right) t \quad (5)$$

Η εξίσωση (5) δείχνει την εξάρτηση του πειραματικά μετρήσιμου ρυθμού υποβάθμισης από την πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Η πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής είναι ανάλογη του μήκους ορίου τριών φάσεων άρα :

$$\ln\left(\frac{i_0}{i_0^0}\right) = \ln\left(\frac{\ell_{tpb}}{\ell_{tpb,0}}\right) \quad (6)$$

όπου i_0^0 η αρχική πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής και $\ell_{tpb,0}$ το αρχικό μήκος ορίου τριών φάσεων. Αντικαθιστώντας την (6) στην (5) έχουμε :

$$\ell_{tpb} = \ell_{tpb,0} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \frac{\Delta U}{\Delta t} t\right) \Rightarrow \frac{\Delta U}{\Delta t} = \frac{RT}{aF} \ln\left(\frac{\ell_{tpb}}{\ell_{tpb,0}}\right) \quad (7)$$

Με την εξίσωση (7) μπορεί να προβλεφθεί ο ρυθμός υποβάθμισης σε συνάρτηση με την μεταβολή του μήκους ορίου τριών φάσεων. Το μήκος του ορίου τριών φάσεων μπορεί να εκτιμηθεί από τον υπολογισμό της ακτίνας των σωματιών από την εξίσωση (2).

Από την εξίσωση (7) υπολογίσαμε τον ρυθμό υποβάθμισης που οφείλεται στην πυροσυσσώματωση του νικελίου της ανόδου, αντικαθιστώντας τις τιμές του μήκους ορίου τριών φάσεων όπως αυτές μετρήθηκαν από την ανάλυση των εικόνων SEM. Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές που προκύπτουν από την μοντελοποίηση με τις πειραματικές τιμές της υποβάθμισης εκτιμήθηκε το ποσοστό της συνολικής υποβάθμισης που οφείλεται στην πυροσυσσώματωση του νικελίου για κάθε συστοιχία και συνεπώς για διαφορετικούς χρόνους λειτουργίας. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2. Σύγκριση της πειραματικά μετρούμενης υποβάθμισης με την υποβάθμιση που οφείλεται σε πυροσυσσώματωση της ανόδου.

Συστοιχία	A	B	C	D
Υποβάθμιση λόγω μεταβολής I_{tpb} (εξ. 5) ($\mu V/h$)	-343	-226.6	-48.4	-24.6
Πειραματικά μετρούμενη υποβάθμιση ($\mu V/h$)	-592	-755	-262	-54
Ποσοστό υποβάθμισης που αντιστοιχεί στην άνοδο	58%	30%	18%	46%

Η υποβάθμιση που αντιστοιχεί στην άνοδο μπορεί να ξεπεράσει και το 50% για μικρούς χρόνους λειτουργίας της συστοιχίας καθώς σε αυτούς τους χρόνους είναι ο κύριος μηχανισμός υποβάθμισης. Σε μεγαλύτερους χρόνους λειτουργίας όμως, το ποσοστό που αντιστοιχεί στην πυροσυσσώματωση μειώνεται, καθώς τότε αρχίζουν και ενεργοποιούνται οι υπόλοιποι μηχανισμοί υποβάθμισης και η υποβάθμιση πλέον οφείλεται σε μεγαλύτερο βαθμό στην αλληλεπίδραση των στοιχείων της καθόδου με τα υπόλοιπα μέρη του κελιού (ηλεκτρολύτης και συνδετικοί χάλυβες).

Όπως φαίνεται στον πίνακα 2, η υποβάθμιση που αναλογεί στην άνοδο στην συστοιχία D είναι μεγαλύτερη από αυτή για την συστοιχία C, παρ' ότι η συστοιχία C λειτούργησε για μικρότερο διάστημα. Αυτό συμβαίνει καθώς η συστοιχία D κατασκευάστηκε με βελτιστοποιημένα υλικά καθόδου και συνδεδετικού χάλυβα αλλά και τραχύτερη δομή ανόδου. Έτσι παρ' ότι συνολικά η υποβάθμιση μειώθηκε, το ποσοστό που αντιστοιχεί στην υποβάθμιση της ανόδου αυτήθηκε.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία κατασκευάστηκαν και λειτούργησαν, για διαφορετικούς χρόνους, συστοιχίες κυψελών καυσίμου SOFC. Μετά το πέρας της λειτουργίας, χρησιμοποιήθηκε απ' ευθείας ποσοτικοποίηση της δομής των ανόδων με ανάλυση εικόνων SEM που λήφθηκαν υπό χαμηλό δυναμικό επιτάχυνσης. Αναπτύχθηκε λογισμικό επεξεργασίας και ανάλυσης των εικόνων SEM που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή πληροφοριών για την αναλογία φάσεων, το μέγεθος και τη διασπορά των σωματιών καθώς και μια απ' ευθείας μέτρηση του μήκους ορίου τριών φάσεων. Με βάση αυτά τα δεδομένα προτάθηκε ένα μοντέλο που περιγράφει την πυροσυσσωμάτωση των σωματιών νικελίου της ανόδου, όσο αυτή δεν εμποδίζεται από τα όρια κόκκων του ηλεκτρολύτη. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε για την σύνδεση της χρονικής εξέλιξης του μήκους ορίου τριών φάσεων με τον ρυθμό υποβάθμισης. Με τον τρόπο αυτό μπορεί να εκτιμηθεί ο ρυθμός υποβάθμισης χρησιμοποιώντας δομικές και λειτουργικές παραμέτρους της ανόδου και χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθεί το ποσοστό υποβάθμισης που αντιστοιχεί στην πυροσυσσωμάτωση της ανόδου επί της συνολικής υποβάθμισης κάθε συστοιχίας. Η υποβάθμιση που οφείλεται στην πυροσυσσωμάτωση της ανόδου μπορεί να ξεπεράσει το 50%.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1]. Singhal S.C., Solid State Ion. **135**:305 (2000).
- [2]. Hattori M., Takeda Y., Sakaki Y., Nakanishi A., Ohara S., Mukai K., Lee J.H., Fukui T., J. J. Power Sources **126**:23 (2004).
- [3]. Taniguchi S., Kadowaki M., Kawamura H., Yasuo T., Akiyama Y., Miyake Y., Saitoh T., J. Power Sources **55**:73 (1995).
- [4]. Faes A., Hessler-Wyser A., D. Presvytes, C.G. Vayenas, Van Herle J., Fuel Cells, accepted.
- [5]. Simwonis D., Tietz F., Stoeber D., Solid State Ion **132**:241 (2000)
- [6]. Vayenas C. G., Jaksic M. M., Bebelis S., Neophytides S. G., in: J. O. M. Bockris, B. E. Conway, R. E. White (Eds.), Modern Aspect of Electrochemistry, Kluwer Academic and Plenum Press, New York, 1996.