

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
KEMIJSKI ODSJEK

Edi Radin

**KEMIJSKI SEMINAR 1**

**Razvoj naprednih materijala za gorivne članke s čvrstofaznim  
oksidom i radnom temperaturom ispod 500 °C**

Zhang Y, Knibbe R, Sunarso J, et al. Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below 500 °C. *Adv Mater.* 2017;29(48).  
doi:10.1002/adma.201700132

## Sadržaj

<b>1.UVOD</b> .....	1
<b>2.GORIVNI ČLANCI S ČVRSTOFAZNYM OKSIDOM</b> .....	3
<b>2.1Elektrolit</b> .....	5
<b>2.2Anoda</b> .....	8
<b>2.3Katoda</b> .....	10
<b>3.ZAKLJUČAK</b> .....	14
<b>4.LITERATURA</b> .....	16

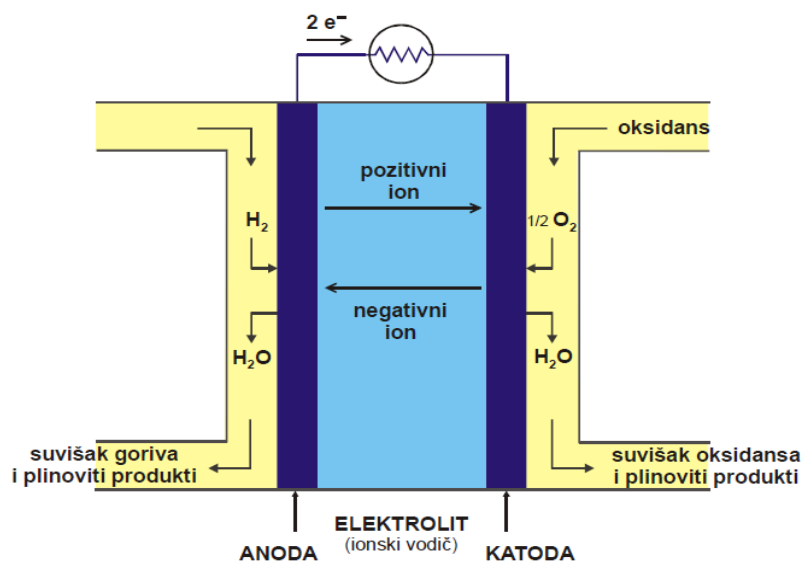
## SAŽETAK

Gorivni članci s čvrstofaznim elektrolitom generatori su električne energije koji izravno pretvaraju kemijsku energiju u električnu. Takvi članci imaju visoku energetska učinkovitost, širok raspon goriva koji mogu koristiti te male emisije zagađivala. Najveći problem ovih članaka je visoka radna temperatura. U ovom radu dan je prikaz najnovijih istraživanja vezanih za materijale i ostale ključne komponente kao bi se smanjila radna temperatura takvih gorivnih članaka. Prikazani su novi materijali i tehnike izrade elektrolita, katode i anode kojima se poboljšava učinkovitost gorivnih članaka. Sva istraživanja ističu potrebu za aktivnijim elektrodama i elektrolitom veće vodljivosti kako bi se postigle visoke učinkovitosti pri relativno niskim temperaturama.

# 1. UVOD

U 21. stoljeću nestašica energije, zagađenje okoliša i smanjenje fosilnih goriva uzrokuje veliku zabrinutost u potražnji i ponudi energije, čime se ugrožava energetska sigurnost svijeta. Gorivni članak, koji je još u 19. stoljeću izumio Sir William Grove, jedan je od najperspektivnijih uređaja za proizvodnju čiste i zelene energije. Gorivni članci privukli su veliku pažnju u istraživanjima i primjeni zbog svoje visoke učinkovitosti, visoke gustoće energije i niske emisije ispušnih plinova. Stoga, gorivni članci mogu pomoći u smanjenju naše ovisnosti o fosilnim gorivima i očuvanju okoliša.

Gorivni članci su elektrokemijski uređaji koji izravno pretvaraju kemijsku energiju u električnu energiju. Princip djelovanja je sličan kao kod akumulatora ili baterije sa jednom osnovnom razlikom, a to je potreba stalnog dotoka goriva, zraka ili kisika. Gorivni članak je galvanski članak u kojem se na elektrodama odvijaju spontane reakcije. Glavni funkcionalni dijelovi gorivnog članka su: dvije elektrode (anoda i katoda), te elektrolit između njih. Gorivo (uglavnom vodik, a može biti i metanol ili drugi tekući ugljikovodik, te metan) oksidira se na anodi, a oksidans (kisik ili zrak) reducira se na katodi. Kako ovaj elektrokemijski proces ne uključuje izgaranje, učinkovitiji je i tiši od konvencionalnih pretvornika energije. Također, povoljni su za okoliš jer su produkti elektrokemijske reakcije samo voda i toplina, ako je gorivo dobiveno uporabom obnovljivih izvora energije. Nadalje, gorivni članci proizvode istosmjernu struju niskog napona i toplinu, imaju mogućnost kontinuiranog rada te imaju modularni ustroj (broj članaka = naponu, aktivna površina = jakosti struje).



Slika 1. Shematski prikaz gorivnog članka.

Međutim, gorivni članci još uvijek imaju neke nedostatke. Njihovi najveći problemi jesu njihova trajnost i pouzdanost, troškovi proizvodnje energije po kW, sadrže skupe elektrokatalizatore i polimerne membrane, dolazi do razgradnje i korozije materijala ovisno o temperaturi rada i uvjetima pH te njihova masa i veličina. Također, javljaju se problemi pri pokretanju procesa, posebice kod visokotemperaturnih članka te skladištenje vodika kao goriva.<sup>1</sup>

Od prvog gorivnog članka sve do danas, njihov razvoj kontinuirano raste. Međutim, posljednjih godina, sa sve većim resursima i razvojem tehnologije, istraženo je i razvijeno nekoliko vrsta članaka. Gorivne članke najčešće klasificiramo prema elektrolitu na:

- Gorivni članak s polimernim elektrolitom (PEFC, *polymer electrolyte fuel cell*)
- Alkalni gorivni članak (AFC, *alkaline fuel cell*)
- Gorivni članak s fosfornom kiselinom (PAFC, *phosphoric acid fuel cell*)
- Gorivni članak s rastaljenim karbonatom (MCFC, *molten carbonate fuel cell*)
- Gorivni članak s čvrstofaznim oksidom (SOFC, *solid oxide fuel cell*)

Osnovne osobine navedenih gorivnih članka prikazane su u Tablici 1. Također, gorivne članke možemo podjeliti s obzirom na radnu temperaturu na:

- Nisko temperaturne
- Srednje temperaturne
- Visoko temperaturne

Tablica 1. Osnovne karakteristike gorivnih članaka<sup>1</sup>

<i>Tip gorivnog člana</i>	<i>Elektrolit</i>	<i>Gorivo</i>	<i>Stupanj iskoristivosti</i>	<i>Radna temperature</i>	<i>Način korištenja</i>
<b>PEFC</b>	Kruta polimerna membrana	H <sub>2</sub> , metanol, prirodni plin	30-40 %	70-90 °C	Transport, prenosivi sustavi, mali stacionarni sustavi (s kogeneracijom)
<b>AFC</b>	Kalijev hidroksid, KOH	H <sub>2</sub> , metanol, prirodni plin	45-60 %	60-130 °C	Svemirska tehnologija, uporaba u transportu
<b>PAFC</b>	Fosforna kiselina, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> , metanol, prirodni plin	35-42 %	190-210 °C	Male elektrane (s kogeneracijom)
<b>MCFC</b>	Tekući karbonati Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Prirodni plin, H <sub>2</sub>	45-60 %	650-700 °C	Velike elektrane (samo el. energija)
<b>SOFC</b>	Kruti oksidi	CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> , CO	45-65 %	800-1000 °C	Velike elektrane i mali kogeneracijski sustavi

## 2. GORIVNI ČLANCI S ČVRSTOFAZNYM OKSIDOM

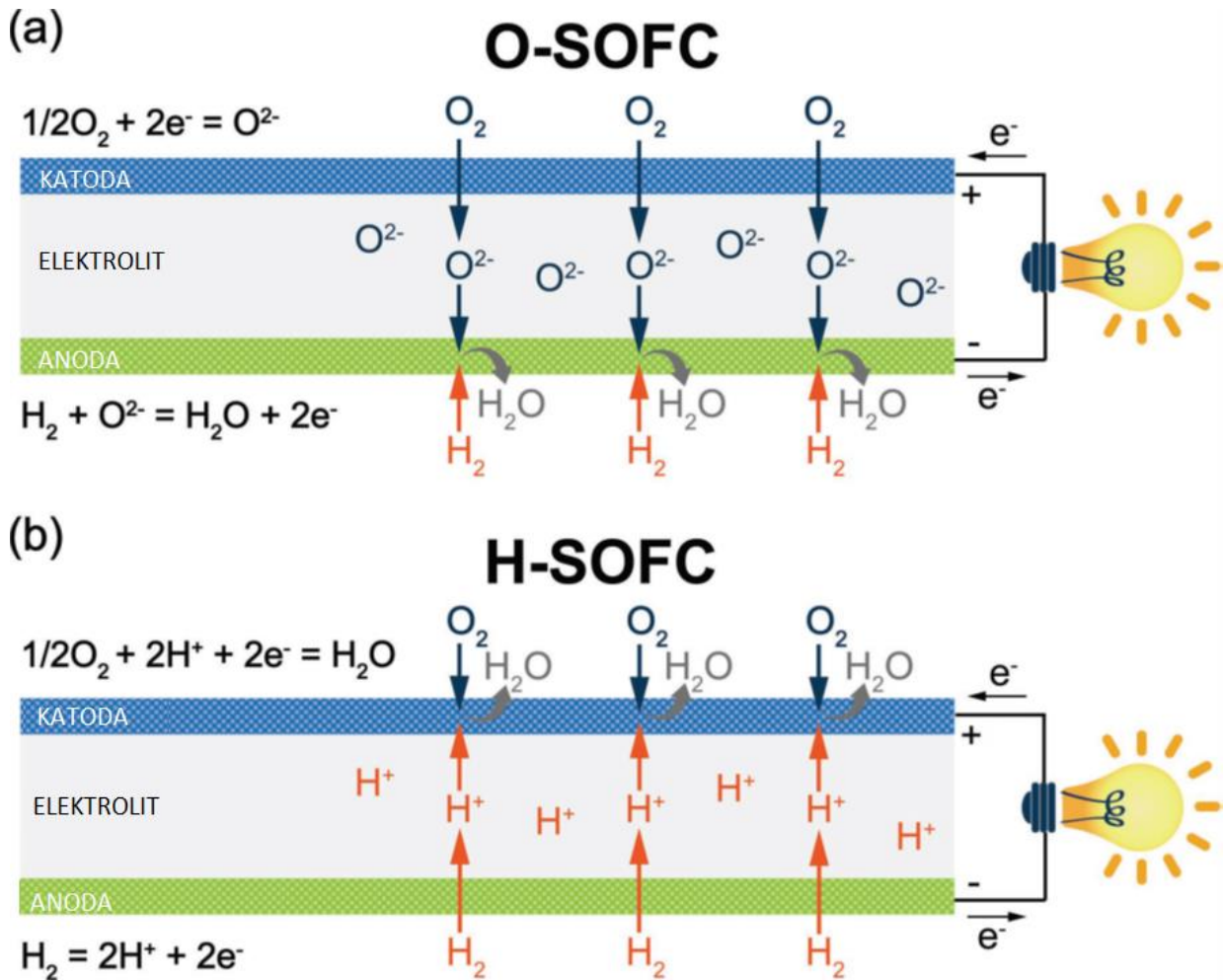
Gorivni članci s čvrstofaznim oksidom (engl. Solid-oxide fuel cell, SOFC) privlače sve veću pozornost s obzirom na njihove jedinstvene prednosti koje uključuju visoku energetska učinkovitost, širok raspon goriva te male emisije zagađivala. Unatoč tome, takvi članci nisu široko komercijalizirani zbog problema povezanih s njihovom visokom radnom temperaturom (iznad 750 °C). Na tako visokim temperaturama može doći do pada performansi takovih članaka uzrokovano oksidacijom, korozijom ili faznim prijelazima pojedinih komponenata članaka ili kemijskom reakcijom pojedine komponente. Iako je u posljednjih 20 godina postignut značajan napredak smanjivanjem radne temperature od 800-1000 °C na radno područje od oko 650 °C, neophodno je doći na radnu temperaturu od 500 °C kako bi radni vijek članka bio željenih 80 000 h. Takvo smanjenje radne temperature omogućilo bi uporabu jeftinijih materijala, smanjenje veličine izmjenjivača topline, lakše pokretanje procesa čime bi takvi članci postali pristupačniji te bi im se povećala primjena<sup>2</sup>.

Problem koji se javlja prilikom smanjenja radne temperature je polarizacija odnosno polarizacijski otpor elektrolita i elektroda. Kod pojedinih elektrolita očituje se eksponencijalni rast omske polarizacije prilikom snižavanja radne temperature. Kod elektroda, posebno kod katode, osim što dolazi do povećanja polarizacije, reakcija redukcije kisika je znatno manje aktivna pri nižim radnim temperaturama. Stoga se javio velik interes u istraživanju novih katodnih materijala koji će imati niske polarizacijske gubitke, a samim time veću elektrokemijsku aktivnost.

Problem vijeka trajanja ovih članaka najbolje se može riješiti smanjenjem radne temperature čime se sprječava raspadanje pojedinih komponenata članka. Međutim, problemi koje također treba riješiti jesu trovanje ugljikovim dioksidom i sumporom, te reakcija koksiranja.

Zbog svih navedenih razloga, fokus istraživanja gorivnih članaka s čvrstofaznim oksidom je u razvoju novih metoda kao što su depozicija tankog filma, mikrovalnog i plazma zagrijavanja te korištenje nanomaterijala, kako bi se poboljšala učinkovitost elektroda i elektrolita, a samim time i gorivnog članka.

Gorivni članci s čvrstofaznim oksidom sastoje se od čvrstog elektrolita omeđenog s poroznom katodom s jedne strane i poroznom anodom s druge strane (Slika 2.). Gustoća snage takvih članka iznosi oko  $500 \text{ mW cm}^{-2}$  dok bi idealna bila od oko  $1000 \text{ mW cm}^{-2}$ , međutim takve snage je teško postići na temperaturama od oko  $500 \text{ }^\circ\text{C}^3$ .



Slika 2. Shematski prikaz gorivnog članka s čvrstofaznim elektrolitom u kojima se koristi: a) elektrolit vodljiv za kisikove ione; b) protonsko vodljivi elektrolit

Kod gorivnih članaka javljaju se određeni gubitci koji su povezani s otporom specifičnim za određeni dio članka. Kod SOFC-a javlja se omski otpor koji je direktno povezan s elektrolitom te polarizacijski gubitci povezani s elektrodama. Polarizacijski gubitci mogu biti elektrokemijski, difuzni i pretvorbeni. Elektrokemijski se pojavljuju kod obje elektrode dok su difuzni i pretvorbeni dominantniji kod anode.



Kako bi se smanjili omski gubitci, jedna od strategija je razvoj i izrada tankoslojnih elektrolita čija će se debljina smanjiti s 10  $\mu\text{m}$  na nekoliko stotina nanometara. Druga strategija je pronaći nove elektrolite, međutim vrlo je teško pronaći materijal s dovoljno visokom ionskom vodljivošću koji je stabilan u oksidacijsko – redukcijskim uvjetima na 500 °C. Za smanjenje polarizacijskih gubitaka, veliku ulogu ima struktura elektroda. Bolja učinkovitost odnosno manji gubitci javljaju se kod poroznijih nanostrukturiranih elektroda. Na nanostrukturiranim elektrodama imamo veću brzinu elektrokemijske reakcije, a samim time dolazi do smanjenja polarizacijskih gubitaka takvih elektroda pri nižim radnim temperaturama<sup>4</sup>.

## 2.1 Elektrolit

Elektroliti koji vode kisikove ione (anionski elektroliti) izgrađeni su od fluoritne ili perovskitne strukture koja omogućava transport kisika putem šupljina. Elektroliti na bazi cirkonija (cirkonij oksid stabiliziran itrijevim oksidom, YSZ) koji imaju strukturu fluorita najčešće su korišteni s obzirom na njihovu visoku ionsku vodljivost i stabilnost u oksidacijskoj i redukcijskoj atmosferi. Međutim ionska vodljivost cirkonijevih elektrolita pri srednjim temperaturama, znatno je niža od elektrolita na bazi cerijeva oksida (cerijev oksid dopiran s gadolinijem, GDC) ili na bazi lantan galata ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ; LSGM). Kako se radna temperatura spušta do 500 °C, ionska vodljivost ovih materijala drastično pada. Bizmutovi oksidi u fluoritnoj strukturi ( $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) pokazuju najveću ionsku vodljivost od svih elektrolita koji se koriste u SOFC-ima. Visoka ionska vodljivost za kisik omogućena je visokim brojem šupljina i visokom pokretljivošću aniona. Međutim snižavanjem temperature dolazi do pada ionske vodljivosti zbog prijelaza strukture u  $\alpha$ -fazu. Dobra  $\delta$  struktura može se stabilizirati dopiranjem s drugim oksidima. Istraživanja su pokazala da se željena faza bizmutova oksida može održati pri nižim temperaturama dopiranjem s disprozijevim ( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ) ili gadolinijevim oksidom ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). Koncentracija dopanata iznosi 30-50 %, a na stabilnost i vodljivost utječu ionski radijus dopanata i polarizacija<sup>3,5</sup>. Unatoč visokoj vodljivosti elektrolita na bazi cerija i bizmuta, ovakvi elektroliti pokazuju nisku stabilnost u reducirajućim uvjetima. Smanjenjem parcijalnog tlaka kisika, dolazi do smanjenja vodljivosti u slučaju cerijeva oksida dok kod bizmutova oksida, dolazi do nastanka elementarnog bizmuta čime se smanjuje vodljivost. Istraživanja su pokazala da se ovaj problem može riješiti stvaranjem dvoslojnih elektrolita. Tako je gorivni članak u kojem je elektrolit sastavljen od bizmutova oksida dopiranog s

erbijevim oksidom ( $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) na katodnoj strani i GDC-om na anodnoj strani pokazao izrazito velike gustoće snage pri  $600\text{ }^\circ\text{C}$ <sup>6</sup>.

Učinkovitost gorivnih ćelija s čvrstofaznim oksidom koje kao elektrolit koriste elektrolite koji vode ione kisika smanjuje se smanjenjem radne temperature s obzirom na visoku energiju aktivacije potrebnu za provođenje oksidnih iona. Stoga je fokus istraživanja usmjeren na razvoj proton vodljivih SOFC-a. Budući da je energija aktivacija za provođenje protona znatno niža od one za ione kisika, takvi gorivni članci mogu raditi na nižim radnim temperaturama s izrazitom velikom gustoćom snage<sup>3</sup>.

$\text{BaCeO}_3$  i  $\text{BaZrO}_3$  pokazali su se kao potencijalno dobri protonski vodiči.  $\text{BaCeO}_3$  ima visoku protonsku vodljivost međutim njegova niska kemijska stabilnost u prisutnosti vode i ugljikovog dioksida, ograničava njegovu primjenu.  $\text{BaZrO}_3$  pokazuje visoku kemijsku stabilnost, no problem se javlja kod granice kristalnog zrna i visoke temperature sinteriranja ovog spoja koji ograničavaju njegovu primjenu. Smanjivanjem granične gustoće kristalnog zrna može dovesti do poboljšavanja vodljivosti  $\text{BaZrO}_3$ . Takvo smanjenje može se postići postupkom sinteriranja na  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ . Time se postiže bolja kristalnost, a samim time dolazi do poboljšanja protonske vodljivosti pri  $350\text{ }^\circ\text{C}$ .

Kako bi se poboljšala stabilnost elektrolita koji provode protone, dopiraju se s elementima znatno veće elektronegativnosti čime se povećava njihova otpornost na kiseli  $\text{CO}_2$ , a samim time smanjuje kinetika stvaranja karbonata. Tako se stabilnost  $\text{BaCeO}_3$  i  $\text{BaZrO}_3$  može povećati dopiranjem odnosno supstituiranjem Ba sa Sr te Ce ili Zr sa Gd. Tako nastali elektroliti pokazuju visoku kemijsku stabilnost dok im se vodljivost protona ne mijenja značajno<sup>7</sup>.

Drugim načinom dopiranja, elektronskim dopiranjem, također su razvijeni protonski vodiči visokih performansi. Jedan od takvih elektrolita je  $\text{SmNiO}_3$  koji je pokazao izrazito veliku protonsku vodljivost te nisku energiju aktivacije što znači da može raditi na nižim radnim temperaturama. Kod gorivnog članka s ovakvim elektrolitom, protoni difundiraju od anode prema katodi zbog prisutnosti gradijenta kemijskog potencijala dok elektroni putuju kroz vanjski krug te time generiraju električnu energiju.

Kako bi se smanjili omski gubici pri niskim temperaturama, elektrolit treba učiniti što tanjim, pogotovo kada ionska vodljivost takvog elektrolita nije visoka pri određenim radnim temperaturama. Stoga su razvijene mnoge tehnike za izradu tankih slojeva elektrolita. Najčešće korištene tehnike jesu: kemijska depozicija para (engl. Chemical vapor deposition, CVD), fizikalna depozicija para (engl. Physical vapor deposition, PVD), sol-gel proces, pulsna laserska depozicija (engl. Pulse laser deposition, PLD) i atmosfersko raspršenje u plazmi (engl. Atmospheric plasma spraying, APS).

Korištenjem PVD metoda, mogu se dobiti tanki filmovi raznih sastava s visokom stopom depozicije. Elektrolit koji se može dobiti ovakvim postupkom je YSZ. Čelija u kojoj je korišten YSZ dobiven PVD metodom imala je gustoću snage od  $170 \text{ mW cm}^{-2}$  pri  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , pri čemu je debljina filma iznosila 200 nm. Vodljivost LSGM-a je za red veličine veća od YSZ čime on postaje potencijalno dobar elektrolit za SOFC koji rade na temperaturama nižim od  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Međutim LSGM pokazuje nekompatibilnost s anodnim nosačem na bazi nikla. Korištenjem PLD metode može se stvoriti dvoslojni elektrolit na bazi LSGM-a i SDC-a (Cerijev oksid dopiran samarijevim oksidom; engl. Samaria doped Ceria). Tanki sloj SDC-a nanosi se između anodnog nosača i LSGM-a čime se sprječava reaktivnost anode i elektrolita. Takav gorivni članak, može postići gustoće snage od  $620 \text{ mW cm}^{-2}$  pri  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>3,8</sup>.

CSD (engl. Chemical solution deposition) postupak pripreme elektrolita, za razliku od depozicije u vakuumu, ima nižu cijenu i bolju skalabilnost, međutim neizbježna je prisutnost makrodefekata što predstavlja glavni izazov pri primjeni ove metode. Dvoslojni elektrolit YSZ/GDC s izrazito dobrim svojstvima dobiven je ovom metodom. Dodavanjem nanočestica YSZ-a u kemijsku otopinu kako bi se minimiziralo nehomogena zgrušavanje, a samim time i minimizirala prisutnost makrodefekata. Gorivna ćelija s ovakvim elektrolitom postigla je gustoće od  $500 \text{ mW cm}^{-2}$  pri  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . CVD metodom pri  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  sintetiziran je dvoslojni elektrolit YSZ/GDC. Debljina elektrolita može biti između 20 i 400 nm. Tako dobiven elektrolit ima visoku ionsku vodljivost i minimalne omske gubitke<sup>3</sup>.

## 2.2 Anoda

Za gorivne članke koje rade na temperaturama iznad 800 °C polarizacijski otpor reakcije oksidacije na anodi manji je od otpora reakcije redukcije na katodi. Međutim, smanjenjem radne temperature, situacija se mijenja te otpor u anodi postaje dominantan. Izradom nanostrukturiranih anoda, može se smanjiti polarizacijski otpor, međutim izrada takvih materijala nije jednostavna. Visoka učinkovitost anoda pri niskim temperaturama može se postići uvođenjem funkcionalnog anodnog sloja (engl. Anode functional layer, AFL). Budući da kvaliteta anode ima veliki utjecaj na performanse članka, AFL karakterizira fina zrnasta struktura na kojoj se odvijaju elektrokemijske reakcije kako bi se suzbila aktivacijska polarizacija anode. Takva, potporna struktura anodi pruža: mehaničku potporu za gorivni članak i niski difuzijski otpor za anodno gorivo i produkte reakcije. Nadalje, veća poroznost AFL sloja omogućava lakšu depoziciju elektrolita iz koloida<sup>3</sup>.

AFL sloj sintetiziran od NiO-YSZ nanokompozita znatno poboljšava performanse gorivnog članka bazirane na tim materijalima. Nadalje, AFL može biti napravljen taloženjem iz koloidne otopine. Tako se ovom metodom mogu istaložiti sitne čestice GDC-a kako bi se postiglo bolje prijanjanje elektrolita na anodu. Prisutnost ove vrste AFL-a i anode izgrađene od NiO, dovodi do znatnog smanjenja otpornosti u gorivnoj ćeliji, a samim time i većim snagama na nižim temperaturama. Također, gorivne ćelije s AFL slojem izgrađenim od LST-a (lantanom dopiran stroncijev titanat,  $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{TiO}_{3-\delta}$ ) i LSGM-a pokazuju izrazito velike gustoće snage. AFL je dobiven metodom pečenja keramičkih slojeva koji uključuju porozni LSGM, zatim porozni nosač LST-a i gusti LSGM sloj. Nanočestice nikla infiltrirane su u porozni sloj. Takva gorivna ćelija pokazala je relativno nizak polarizacijski otpor te gustoće snage od 1100 i 500  $\text{mW cm}^{-2}$  na 650 odnosno 500 °C<sup>9</sup>.

Metoda depozicije pare elektronskim snopom također je metoda kojom se može stvarati AFL. Prednosti ove metode za izradu tankih filmova jesu: visoka stopa depozicije i dobro prijanjanje na podlogu. Tako se anodni sloj LSFM-a može ugraditi između oksidnog elektrolita na bazi  $\text{LaGaO}_3$  i Ni-Fe podloge. Tako nastala elektroda odnosno anoda, pokazala je znatno veće gustoće snage od obične porozne Ni-Fe anode. Ovakav gorivni članak postiže gustoće snage od 750  $\text{mW cm}^{-2}$  pri 500 °C.

Tradicionalne porozne elektrode, nalik spužvi, ne podržavaju difuziju plinova stoga se konstantno smanjuje učinkovitost gorivnih članka. Unatoč mogućnosti da im se modificira morfologija i gustoća pakiranja, performanse ćelija i dalje su limitirane zbog njihove mikrostrukture. Kanalići u anodi i katodi pripomažu u transportu plina. Molarni gradijenti za vodik, metan, ugljikov monoksid i dioksid smanjeni su u elektrodama koje nemaju kanaliće. Tehnika fazne inverzije široko je primjenjivana u pripremi mikrokanalnih gorivnih članaka sa kanalićima unutar anodnog sloja. Taj je proces korišten za ko – ekstruziju GDC/Ni-GDC dvoslojnih šupljikavih vlakna s GDC-La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> kao katodom. Takvi gorivni članci pokazali su jakost gustoće snage od 600 mW cm<sup>-2</sup> na temperaturi od 550 °C. Smanjivanjem debljine elektrolita, gustoća snage bi se još mogla povećati<sup>3</sup>.

Kermet na bazi nikla bili su široko korišteni materijali za izradu anoda u gorivnim člancima zbog njihove jednostavne izrade i visoke katalitičke reaktivnosti na reakciju oksidacije vodika. Ipak, materijali na bazi nikla imaju nekoliko nedostataka kao što su: niska otpornost na sumpor koji se često nalazi u gorivima, visoka katalitička aktivnost u reakciji stvaranja koksa iz ugljikovodika i niska redoks stabilnost. Mješovito ionsko električno vodljivi perovskiti (MIEC perovskiti) korišteni su kao alternativni materijal za izradu anoda. Za gorivne članke s ugljikovodičnim gorivom, kao potencijalno dobre anode pokazali su se: Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub> (SMM), (La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>)<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> (LSCM) i PrBaMn<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (PBM). Iako su takve anode stabilne u željenim radnim uvjetima i imaju visoku toleranciju na sumpor i reakciju koksiranja, njihova su katalitička aktivnost, električna vodljivost i gustoća snage znatno niže od konvencionalnih anoda na bazi nikla<sup>10</sup>.

Kako bi se smanjila otpornost perovskitnih anoda, infiltracija nanočestica često se koristi za povećanje aktivnosti takvih anoda. Tako gorivni članak s YSZ-LSCM nije mogao raditi na radnim temperaturama ispod 900 °C bez katalizatora od paladija kada se kao gorivo koriste vodik ili metan. Kada se na anodu dispergira 1% Pd, otpornost pada, dok drastični pad otpornosti, a samim time povećanu aktivnost, uočavamo zamjenom paladija s Pd-CeO<sub>2</sub> nanočesticama. Povećana aktivnost pripisuje se sinergijskim interakcijama metala i oksidnog plašta u nanočestici. Nadalje, toplinska stabilnost Pd poboljšava se korištenjem Pd-CeO<sub>2</sub> nanočestica. Ljuska od poroznog CeO<sub>2</sub> snažno se veže na anodni nosač, a kako je Pd inkapsuliran unutar ljuske, njegovo sinteriranje je spriječeno. Također, korištenjem ovakvih nanočestica, smanjuje se trošak pošto je cijena paladija izrazito visoka. Korištenjem ovakve tehnike, sa nanočesticama Pd-CeO<sub>2</sub>, postignute su jakosti snage od oko 300 mW cm<sup>-2</sup>, sa disperzijom od samo 0.01% Pd-CeO<sub>2</sub><sup>11</sup>.

## 2.3 Katoda

Za konvencionalne gorivne članke koje koriste elektrolit vodljiv za ione kisika, LSM se široko primjenjuje kao katodni materijal zbog svoje visoke električne vodljivosti, katalitičke aktivnosti te kemijske i termičke stabilnosti i kompatibilnosti s drugim materijalima. Ipak, performanse LSM-a padaju ispod 800 °C zbog pada ionske vodljivosti LSM-a. MIEC perovskiti koriste se u SOFC-ima kako bi se povećao broj aktivnih mjesta na cijeloj površini katode<sup>12</sup>. Od posebnog interesa su perovskiti na bazi kobalata, kao što su:  $Ba_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$  (BSCF),  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  (LSC),  $La_{1-x}Sr_xCo_{y-1}Fe_1O_{3-\delta}$  (LSCF) i  $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  (SSC). Ti oksidi imaju dobru ionsku i električnu vodljivost, a aktivnost reakcije redukcije kisika direktno je vezana sa prijelazima Co(III) u Co(IV). Međutim, njihova primjena je upitna zbog redoks ponašanja Co(III)/Co(IV) koji ima nisku kemijsku stabilnost, visok koeficijent toplinskog širenja i visoku reaktivnost s elektrolitima na bazi cirkonija. Još jedan od elemenata koji može pogoršati učinkovitost katode je stroncij. Naime, neaktivne stroncijeve vrste imaju tendenciju difuzije tj. izlaska na površinu te reagiranja s plinovitim vrstama stvarajući štetne produkte poput stroncijeva (II) hidroksida, karbonata, sulfata i kromata. Stoga, kako bi se poboljšala učinkovitost katoda pri niskim radnim temperaturama, pristupa se novim tehnikama izrade katoda poput dopiranja, izrada kompozitnih katoda te izrada nanostrukturiranih katoda<sup>13</sup>.

Koncentracija slobodnih mjesta za kisik, odnosno šupljina koje služe za transport iona kisika, jedan je od najvažniji čimbenika koji utječu na brzinu difuzije kisika u perovskitima. Od svih perovskita,  $SrCo_{3-\delta}$  (SC) skupina, istovremeno pokazuje visoku ionsku i električnu vodljivost u svojoj visoko simetričnoj kristalnoj strukturi. BSCF katode pokazale su visoku aktivnost u reakciji redukcije kisika, pogotovo na 600 °C, zahvaljujući velikom broj šupljina. Međutim, na nižim temperaturama, stabilnost i kompatibilnost BSCF-a i dalje stvaraju velike probleme. Dopiranjem SC-a sa  $Sc^{3+}$  ionima, koncentracija šupljina znatno se povećava. Tako gorivni članak s tako dopiranom katodom, pokazuje gustoću snage od 570 mW cm<sup>-2</sup> kada se kao gorivo koristi vodik. Nadalje, SC perovskiti dopirani dopantom koji ima oksidacijsko stanje veće od +3, istodobno imaju visoku električnu vodljivost i velik broj šupljina za kisik. U prisutnosti takvog dopanta, Co prelazi iz oksidacijskog stanja +4 u termodinamički stabilnije stanje +3.<sup>3,13</sup>.

Općenito, katode izgrađene od visoko aktivnih perovskita rješavaju probleme kinetike reakcije redukcije kisika pri temperaturama nižim od 500 °C, a samim time pospješuju učinkovitost SOFC-a na takvim temperaturama. Međutim, katode bazirane na SC materijalima, izrazito su podložne napadu CO<sub>2</sub>. Eventualnim korištenjem kiselijih kationa (Ta<sup>5+</sup> ili Nb<sup>5+</sup>) u perovskitima, može se povećati rezistentnost katode na ugljikov dioksid.

Slojeviti perovskiti imaju strukturu formulu AA'B<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>. A je najčešće Y ili +3 ion lantana, A' je najčešće Ba ili Sr, a B je metalni ion nekog od prijelaznih metala 4. periode ili njihova smjesa. Visoka difuzivnost kisika i visoka površinska aktivnost reakcije redukcije kisika pripisuju se visokim koncentracijama pokretnih vrsta kisika u ovim spojevima. Tako je perovskit opće formule LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln = Pr, Sm, Gd, Nd) postao popularan kao katodni materijal zbog visoke električne vodljivosti pri nižim temperaturama, veće difuzije kisikovih iona i brže kinetike reakcije površinske izmjene kisika u usporedbi s klasičnim perovskitnim materijalima. Nadalje, zanimljivi efekti postižu se dopiranjem ovih perovskita. Zamjenom Pr sa Gd dolazi do smanjenja vodljivosti, šupljina i performansa katode. Međutim, zamjenom Ba sa Sr dolazi do povećanja vodljivosti i performansa same katode. Zamjenom Co s Fe dolazi do pada vodljivosti no povećava se difuzivnost kisikovih iona, stabilnost i aktivnost reakcije redukcije kisika. Djelomičnom zamjenom Ba s Ca u NbBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>, dobije se materijal izvrsne elektrokemijske učinkovitosti i stabilnosti u uvjetima zraka i CO<sub>2</sub>. Gorivni članak s katodom od ovog materijala pokazao je gustoću snage od 2100 mW cm<sup>-2</sup> na 600 °C, a relativno stabilne vrijednosti dobivene su i na temperaturama od oko 500 °C. Također, katoda izrađena od Ba<sub>2</sub>Bi<sub>0.1</sub>Sc<sub>0.2</sub>Co<sub>1.7</sub>O<sub>6-x</sub> (BBSC) pokazala je izvrsna elektrokemijska svojstva na 600 °C. Time je pokazano da BBSC katoda ima visoku električnu provodnost, površinsku reaktivnost i difuziju iona kisika<sup>14</sup>.

Osim difuzije kisika, ključnu u ulogu u reakciji redukcije kisika imaju površinski procesi koji se odvijaju na površini katode. Kako bi se poboljšala stabilnost i učinkovitost katode, površina se može dekorirati nanočesticama ili tankim filmovima. Mokra impregnacija jedna je od metoda kojom se nanočestice mogu slagati na poroznu katodu. Takva impregnacija pruža bolje uvjete za kontrolu mikrostrukture elektrode s obzirom na konvencionalne načine pripreme katoda. Naime, zbog visokih radnih temperatura i dugog radnog vijeka gorivnih članaka, takve nanostrukturirane dekoracije nisu praktične upravo zbog aglomeracije nanočestica. Unatoč tome, razvijene su druge metode za izradu i dizajn elektroda kako bi se poboljšala aktivnost i stabilnost SOFC-a. Jedan od gorivnih članak s odličnim performansima sastoji se od BSCF-GDC katode strukturirane u obliku jezgra-ljuska, tankog elektrolita i

nanokompozitne anode s AFL slojem. Tako razvijen gorivni članak pokazuje gustoće snage od  $2000 \text{ mW cm}^{-2}$  na  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  kada se kao gorivo koristi vodik. Na SSNC perovskitnu katodu, mogu se deponirati nanosfere Ag-CeO<sub>2</sub> u izvedbi jezgra-ljuska. Takao sintetizirana katoda također pokazuje izrazito dobre performanse<sup>15</sup>.

Kao što je već rečeno, najčešći problem koji se javlja kod katodnih materijala je njihova podložnost napadu odnosno reakciji s ugljikovim dioksidom. To je pogotovo izraženo kod perovskitnih materijala koji sadrže zemnoalkalijske elemente pri temperaturama nižim od  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Površina takvih perovskita je alkalna, a općenito vrijedi da veća bazičnost površine povećava tendenciju za reakciju s CO<sub>2</sub>. Bazičnost površine također raste povećavanjem koncentracije površinskih defekata odnosno povećavanjem šupljina za transport kisika. Kako bi se stvorila katoda potpuno rezistentna na CO<sub>2</sub> za rad gorivnog članka na temperaturi od  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  stvoren je Aurivilliusov oksid Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>MnO<sub>12-δ</sub> (BSNM). Tako stvorena katoda s SDC elektrolitom pokazala je veliku aktivnost reakcije redukcije kisika, a sam članak ima nisku otpornost, a gustoće snage iznose oko  $1300 \text{ mW cm}^{-2}$ . Međutim smanjenjem radne temperature učinkovitost članka pada. Potencijalni materijal kojim bi se poboljšala učinkovitost katode je srebro. Srebro ima visoku katalitičku aktivnost, visoku električnu vodljivost i nisku cijenu. Tako je aktivnost reakcije redukcije kisika povećana na brojnim keramičkim katodama dekoriranim sa srebrom, kao što su LSCF, BSCF i LSM. Tako je Ag-BSCF katoda pokazalo visoku aktivnost za reakciju redukcije kisika na niskim radnim temperaturama<sup>3</sup>.

Kao i anodni, tako može postojati i katodni međusloj koji se ugrađuje između katode i elektrolita. Tako je uočeno da dopirani cerijev oksid, ugrađen kao međusloj, pokazuje nekoliko puta veću površinsku aktivnost od YSZ-a. Zbog dobre površinske i katalitičke aktivnosti, takav međusloj znatno poboljšava učinkovitost članka. Također, takvi međuslojevi pospješuju reakciju redukcije kisika na katodi. Kao katodni međuslojevi koji poboljšavaju učinkovitost gorivnih članaka još se mogu koristiti YDC i GDC. Korištenje katodnog međusloja na bazi YDC-a dovodi do smanjenja energije aktivacije katode za 15 %. Kod pojedinih članaka uočeno je da gustoća snage raste za 50% ukoliko se nanese katodni međusloj izrađen od GDC-a<sup>3,15</sup>.



### 3. ZAKLJUČAK

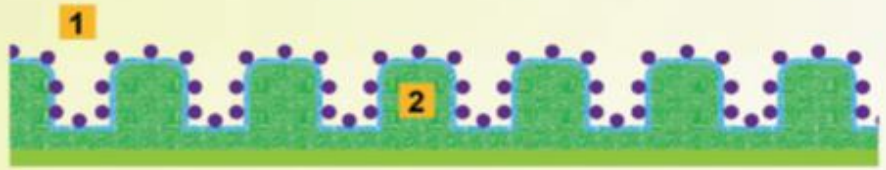
Veliki naponi uloženi su u smanjenje radne temperature gorivnih članaka s čvrstofaznim oksidom na raspon od 500 do 600 °C. Daljnjim smanjenjem temperature na ispod 500 °C, primjena ovakvih gorivnih članaka mogla bi se proširiti na vojnu i transportnu industriju, te na prijenosne uređaje. No potrebne su aktivnije elektrode i elektrolit kako bi članci mogli generirati dovoljnu snagu na tako niskim temperaturama. Postoje razne izvedbe članak koji postižu gustoće snage veće od 500 mW cm<sup>-2</sup> pri radnim temperaturama od 500 °C i niže. Međutim, za željenu primjenu, generirana snaga mora biti veća od 1000 mW cm<sup>-2</sup> te takvi članci moraju imati dugi radni vijek. Idealni članak visoke aktivnosti i trajnosti te visoku generiranu snagu pri nižim temperaturama, uključuje napredne materijale i tehnike izrade. Idealni gorivni članak s čvrstofaznim oksidom prikazan je na slici 3. Prepreke za komercijalnu proizvodnju takvih članaka su sinteza pervoskita nanoveličine, depozicija tankih filmova elektrolita, kompatibilnost između različitih komponenata i možda ono najvažnija, visoke cijene takvih naprednih tehnika izrade. Stoga se u bliskoj budućnosti moraju pojaviti nove, jeftinije tehnike i materijali kako bi se poboljšala aktivnost i trajnost ovih članaka te omogućila njihova komercijalna primjena.

# IDEALNA KONFIGURACIJA GORIVNOG ČLANKA S ČVRSTOFAZNIM ELEKTROLITOM

## MATERIJALI

### Perovskitna katoda

- $(Ln, Sr)(Co, Fe)O_{3-x}$  ( $Ln=Ba, Sr, Sm$ )
- $Sr(Ln, Co)O_{3-x}$  ( $Ln=Sc, Sb, Nb, Ta$ )
- $(La, Sr)(Ag, Mn)O_{3-x}$  ( $Sr, Ag$ ) ( $Nb, Co$ ) $O_{3-x}$
- $LiNi_{1-x}Co_xO_2$

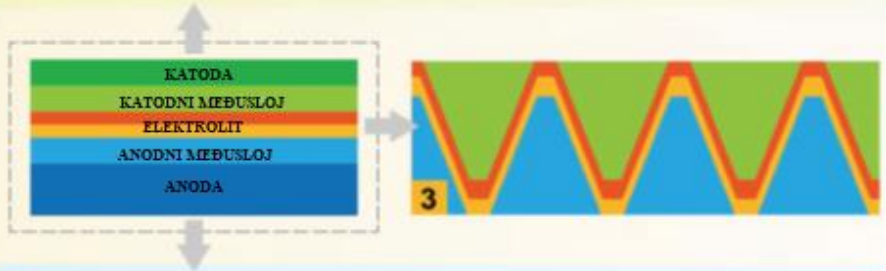


### Vodljivi za kisikove ione

- $\delta-Bi_2O_3$ , ESB,  $Sr_xSi_yO_{3-x/y}$
- YSZ, SDC, GDC, LSGM

### Proton vodljivi

- Doped-BaCeO<sub>3</sub>, Doped-BaZrO<sub>3</sub>
- BZCY, BZCYYb
- SNO

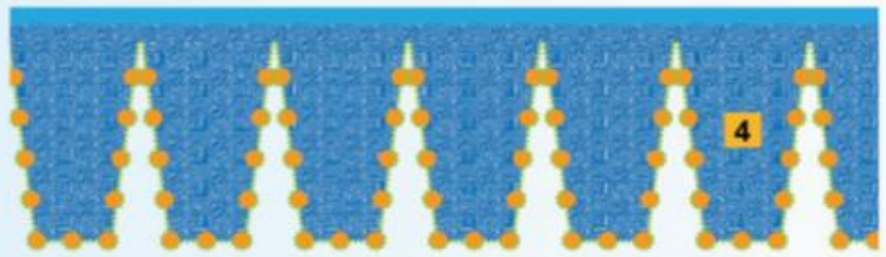


### Anoda na bazi nikla

- Ni-YSZ, Ni-SDC, Ni-GDC, Ni-LSGM

### Perovskitna anoda

- $(La, Sr)CrMnO_3$ ,  $PrBaMn_2O_{7-x}$
- $Sr_2MgMoO_{10}$
- $PrSr(Co, Fe)NbO_{4-x}$



Slika 3. Konfiguracija idealnog gorivnog članka s čvrstofaznim oksidom kao elektrolitom

## 4. LITERATURA

1. Sarangi PK, Nanda S, Mohanty P. *Recent Advancements in Biofuels and Bioenergy Utilization.*; 2018. doi:10.1007/978-981-13-1307-3
2. Ralph JM, Schoeler AC, Krumpelt M. Materials for lower temperature solid oxide fuel cells. *J Mater Sci.* 2001;36(5):1161-1172. doi:10.1023/A:1004881825710
3. Zhang Y, Knibbe R, Sunarso J, et al. Recent Progress on Advanced Materials for Solid-Oxide Fuel Cells Operating Below 500 °C. *Adv Mater.* 2017;29(48). doi:10.1002/adma.201700132
4. Wachsman E, Ishihara T, Kilner J. Low-temperature solid-oxide fuel cells. *MRS Bull.* 2014;39(9):773-779. doi:10.1557/mrs.2014.192
5. Malavasi L, Fisher CAJ, Islam MS. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: Structural and mechanistic features. *Chem Soc Rev.* 2010;39(11):4370-4387. doi:10.1039/b915141a
6. Ahn JS, Pergolesi D, Camaratta MA, et al. High-performance bilayered electrolyte intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochem commun.* 2009;11(7):1504-1507. doi:10.1016/j.elecom.2009.05.041
7. Fabbri E, D'Epifanio A, Di Bartolomeo E, Licoccia S, Traversa E. Tailoring the chemical stability of Ba(Ce<sub>0.8</sub> - xZrx)Y<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> -  $\delta$  protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs). *Solid State Ionics.* 2008;179(15-16):558-564. doi:10.1016/j.ssi.2008.04.002
8. Tealdi C, Mustarelli P, Islam MS. Layered LaSrGa<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-based oxide-ion conductors: Cooperative transport mechanisms and flexible structures. *Adv Funct Mater.* 2010;20(22):3874-3880. doi:10.1002/adfm.201001137
9. Ni C, Zhang Y, Huang X, Zou J, Zhang G, Ni J. Effect of anode calcination on the performance and redox stability of low-temperature solid oxide fuel cells prepared via impregnation. *Int J Hydrogen Energy.* 2017;42(52):30760-30768. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.10.142
10. Ding H, Ge J, Xue X. A ceramic-anode supported low temperature solid oxide fuel cell. *Electrochem Solid-State Lett.* 2012;15(6):126-129. doi:10.1149/2.019206esl
11. Bakhmutsky K, Wieder NL, Cargnello M, Galloway B, Fornasiero P, Gorte RJ. A versatile route to core-shell catalysts: Synthesis of dispersible M@oxide (M=Pd, Pt; Oxide=TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>) nanostructures by self-assembly. *ChemSusChem.* 2012;5(1):140-148. doi:10.1002/cssc.201100491
12. Sadykov V, Sadovskaya E, Ereemeev N, et al. Design of materials for solid oxide fuel cells cathodes and oxygen separation membranes based on fundamental studies of their oxygen mobility and surface reactivity. *E3S Web Conf.* 2019;116. doi:10.1051/e3sconf/201911600068
13. Yun S sin, Jo K, Ryu J, Cho D seung, Lee H. Surface modification and electrochemical properties of cobalt-based layered perovskite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics.* 2020;347(February):115268. doi:10.1016/j.ssi.2020.115268

14. Yoo S, Jun A, Ju YW, et al. Development of double-perovskite compounds as cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells. *Angew Chemie - Int Ed.* 2014;53(48):13064-13067. doi:10.1002/anie.201407006
15. Park JS, Holme TP, Shim JH, Prinz FB. Improved oxygen surface exchange kinetics at grain boundaries in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *MRS Commun.* 2012;2(3):107-111. doi:10.1557/mrc.2012.18