

Kuro elemento su YSZ elektrolitu tyrimas

Ramutė Grikštaitė

Lietuvos energetikos institutas,
Regionų energetikos plėtros laboratorija,
Breslaujos g. 3,
LT-3035 Kaunas

Saulius Skačkauskas

Lietuvos energetikos institutas,
Degimo procesų laboratorija,
Breslaujos g. 3,
LT-3035 Kaunas

Konstruojant kuro elementus, būtina žinoti jų elektrochemines ir šilumines savybes. Šiame darbe buvo tiriamos vienetinio elemento elektrocheminės savybės, kai tiekiamas kuras yra vandenilis arba metanas, esant įvairiai temperatūrai ir skirtingam tekėjimo greičiui. Šiame straipsnyje yra pateikti kuro elemento su kietu YSZ (itrio oksidu stabilizuotas cirkonio oksidas) elektrolitu tyrimo rezultatai.

Raktažodžiai: kuro elementas, elektrolitas, elektrodas, anodas, katodas, elektrocheminė reakcija, elektros srovė, jonai, srovės tankis, poliarizacija, koncentracija, termodinamika

1. ĮVADAS

Kuro elementai (KE) yra elektrocheminiai įrenginiai, kurie reakcijos cheminę energiją tiesiogiai paverčia elektros energija. Tipiniame KE dujinis kuras yra nepertraukiamai tiekiamas į anodo erdvę, o oksidatorius (t. y. deguonis iš oro) – į katodo erdvę; elektrocheminės reakcijos, vykstančios ant elektrodų, pagamina elektros srovę. Kuro elementas skiriasi nuo tipinės elektros baterijos, nors ir turi panašius komponentus ir keletą būdingų bruožų. Elektros baterija yra energijos akumuliacijos įrenginys, t. y. sukauptos energijos kiekis yra sąlygotas cheminių reagentų kiekiu, esančiu baterijos viduje. Vadinasi, baterija nustos gaminti elektros energiją, kai cheminiai reagentai išsiekvės. KE yra energijos transformavimo įrenginys, pajėgus gaminti elektros energiją (teoriškai) tol, kol yra tiekiami kuras ir oksidatorius elektrodų link, bet praktiškai kuro elementų darbo laiką apriboja komponentų senėjimas ar suirimas [1].

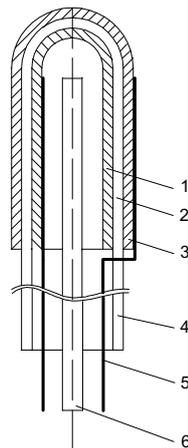
2. EKSPERIMENTAS

Aukštos temperatūros kieto oksido kuro elemento (KOKE) įrenginių gamybos etapai, technologinės operacijos aprašytos [2].

Pagamintas kuro elementas parodytas 1 pav.

Elemento skersmuo 10 mm, ilgis 65 mm, elektrolito storis 300 μm.

Stendo korpusas gamintas iš 61 mm skersmens kvarcinio stiklo vamzdžio. Atpjovus reikiamo ilgio

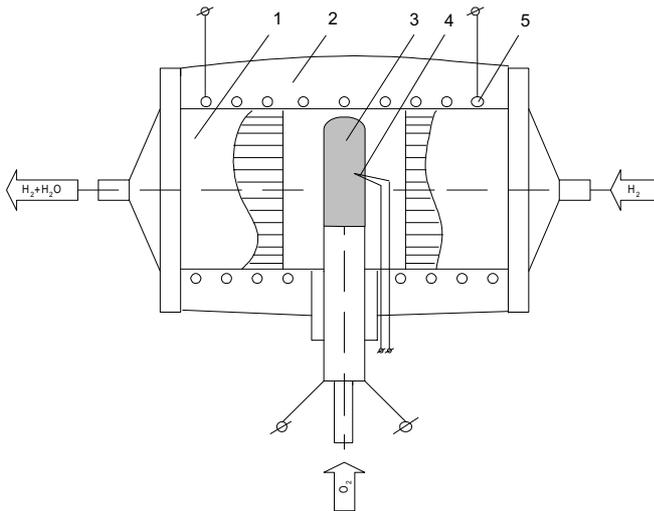


1 pav. Kuro elemento schema: 1 – elektrodas, 2 – elektrolitas, 3 – elektrodas, 4 – laikiklis, 5 – komutacinis laidininkas, 6 – oro tiekimo kanalas

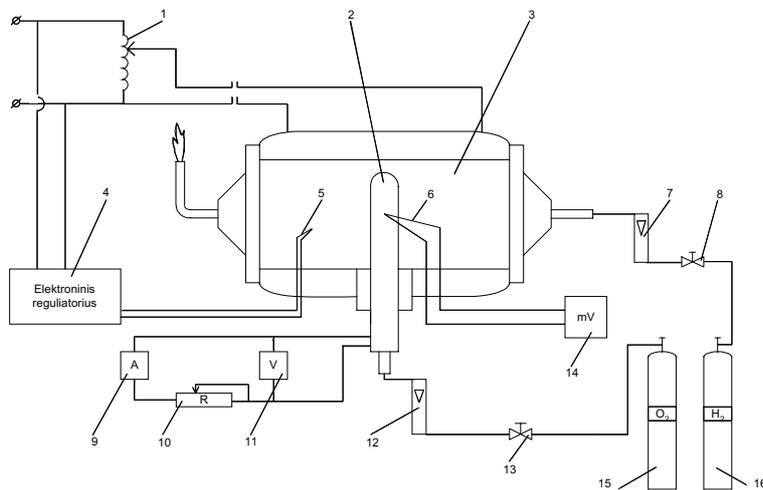
vamzdį, jame pragražinama kiaurymė ir privirinamas 15 mm skersmens kvarcinio stiklo antvamzdis. Į korpuso vidų sudedami keraminiai ekranai-šilumokaičiai ir sumontuojami galiniai dangteliai. Po to ant korpuso užsukamas elektrinis kaitintuvas ir apdengiamas šilumos izoliacija. Schematiškai bandymų stendas pavaizduotas 2 pav.

Voltamperinės charakteristikos buvo nustatomos pagal 3 pav. parodytą schemą.

Tyrimams deguonis ir vandenilis buvo tiekiami iš balionų, oras – iš suspausto oro sistemos, gamtinės dujos – iš dujotiekio. Kuro, deguonies ir oro kiekis buvo nustatomas pagal rotometro rodmenis, remiantis taravimo duomenimis.



2 pav. Aukštos temperatūros kuro elemento tyrimo stendas: 1 – korpusas, 2 – šilumos izoliacija, 3 – kuro elementas, 4 – termopora, 5 – elektrinis kaitintuvas



3 pav. Aukštos temperatūros kuro elemento voltamperinių charakteristikų nustatymo schema: 1 – autotransformatorius, 2 – kuro elementas, 3 – korpusas, 4 – elektroninis temperatūros reguliatorius, 5 ir 6 – termopora, 7 ir 12 – rotametas, 8 ir 13 – sklendė, 9 – ampermetras, 10 – reostatas, 11 – voltmetras, 14 – milivoltmetras, 15 – deguonies balionas, 16 – vandenilio balionas

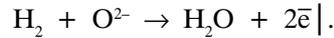
3. TYRIMO REZULTATAI IR DISKUSIJOS

Kuro elemente vykstantys procesai, kai elementą apteka aukštos temperatūros vandenilio ir gamtinių dujų srautas, buvo tiriami panaudojant eksperimentinį stendą 2 pav.

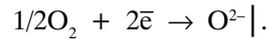
Tyrimų metu dujų temperatūra stendo vidinėje dalyje kito nuo 650 iki 1000°C. Temperatūros didinimas yra ribojamas naudojamų konstrukcinių medžiagų atsparumo terminiam ir elektrolitų iš $0,92 \text{ ZrO}_2 + 0,04 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 0,04 \text{ Sc}_2\text{O}_3$ poveikiui minimalia ekonomiškai priimtina darbo 800–1000°C

temperatūroje trukme, kuri turėtų būti ne mažesnė kaip 50000 val.

Vandens garas ant anodo (išorinis vamzdelio paviršius) susidaro, susijungus vandeniliui ir deguoniui, kurio jonas difunduoja per elektrolito kristalinę gardelę:



Ant katodo (vidinis vamzdelio paviršius) reakcija vyksta, sklyant dujiniam deguoniui:



Pažymėtina, kad elektros srovės tankis priklauso ne tik nuo įtampos ir kuro srauto greičio, bet ir nuo elemento konstrukcijos bei jo pagaminimo technologijos.

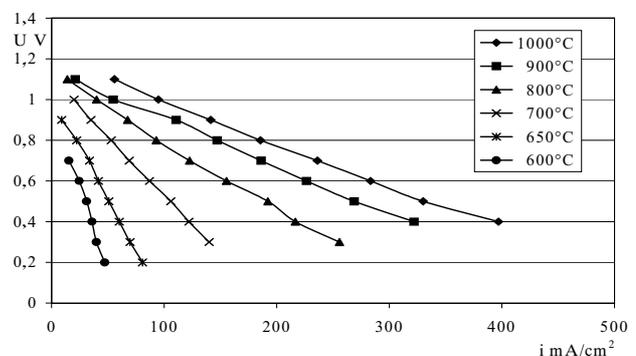
Atlikus elemento tyrimą su vandeniliu, gautos voltamperinės charakteristikos (4, 5 pav.). Temperatūra buvo keičiama nuo 600 iki 1000°C, o vandenilio greitis – nuo 0,01 iki 0,04 m/s.

Šiame temperatūrų intervale nustatytas didelis elemento laidumo kitimas. Voltamperinė charakteristika, gauta esant įvairioms temperatūroms, artima tiesinei. Didžiausias srovės tankis pasiektas, esant 1000°C temperatūrai ir 0,04 m/s vandenilio greičiui.

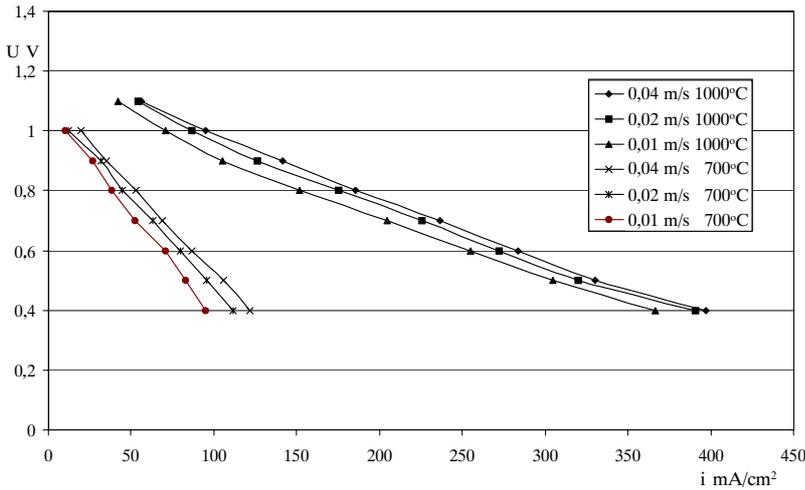
Atliekant tyrimus, katodo erdvėje vienu atveju buvo keičiamas tiekiamas deguonies, kitu atveju – oro kiekis (6 pav.).

Į katodo aplinką tiekiant orą vietoj deguonies, srovės tankis sumažėja nedaug.

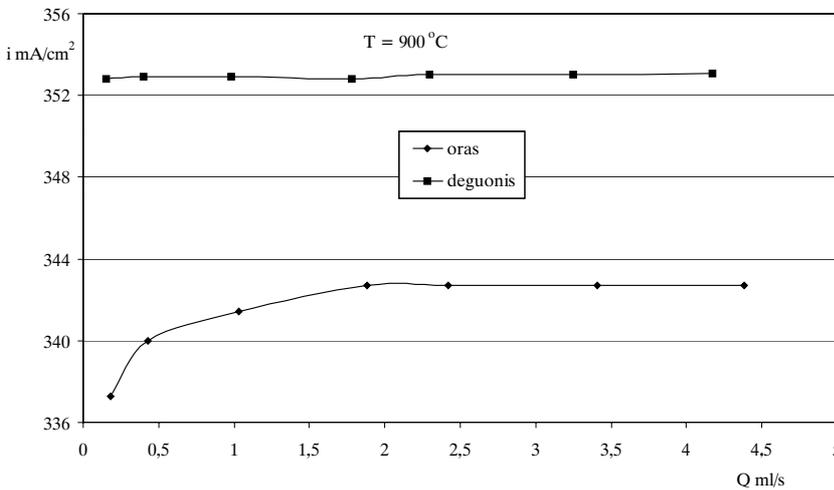
Atliekant tyrimus su gamtinėmis dujomis, buvo nustatomos charakteristikos kaip ir vandenilio atveju (7 pav.).



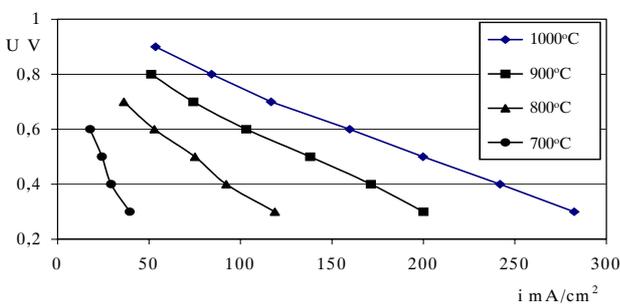
4 pav. Elemento įtampos priklausomybė nuo pratekančios srovės tankio (anodo aplinka 0,04 m/s greičiu tekantis H_2 , katodo aplinka – O_2)



5 pav. Elemento įtampos ir srovės tankio priklausomybė nuo kuro srauto greičio ir temperatūros (anodo aplinka – tekantis H₂, katodo aplinka – O₂)



6 pav. Per elementą tekančios srovės tankio priklausomybė nuo tiekiamo deguonies ir oro kiekio (anodo aplinka – 0,01 m/s greičiu tekantis H₂, katodo aplinka – O₂ ir atmosferos oras)



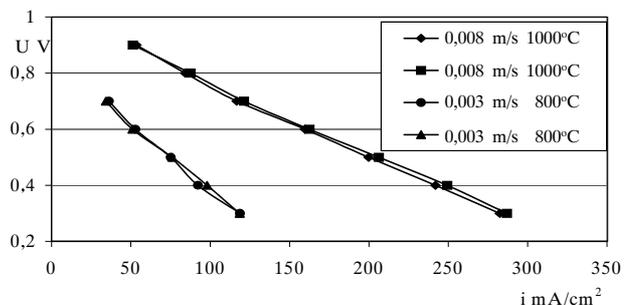
7 pav. Elemento įtampos priklausomybė nuo pratekančios srovės tankio (anodo aplinka – 0,003 m/s greičiu tekantis CH₄, katodo aplinka – O₂)

Atliekant bandymus su skirtingais kuro greičiais tiek vandenilio (5 pav.), tiek metano atveju (8 pav.) srovės tankis kinta mažai, nes kuro panaudojimo

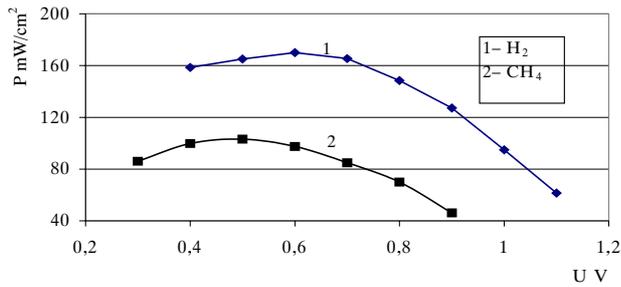
laipsnis nedidelis. Darbe [3] pastebėta kuro panaudojimo įtaka srovės tankiui.

Dirbant su vandeniliu didžiausias elemento galingumas, t. y. ~170 mW/cm², yra esant 0,5–0,7 V įtampai (9 pav.). Šie rezultatai gerai derinasi su duomenimis [4] darbo, kurio autorius taip pat naudojo storą (apie 300 μm) elektrolitą. Žinoma, kad pratekančios per elektrolitą srovės tankis priklauso nuo jo storio. Kuo storesnis elektrolitas, tuo silpnesnė srovė per jį prateka. Panaudojus įvairias technologijas, gaunami skirtingo storio elektrolitai. Šiame darbe naudotas elektrolitas buvo pagamintas šlikerį liejant į gipso formą. Sandarumui užtikrinti liejinys gaminamas 300 μm, plonesni liejiniai būna porėti. Taikant naujas technologijas, pvz., plėvelinę ar plazminę užpurškimą, galima gauti sandarų 10 μm storio elektrolitą. Ploni elektrolitai turi mažesnę varžą, todėl galima pasiekti 2 W/cm² galią [5]. Norint gauti didelius srovės tankius, reikia mažinti elektrolito storį. Dirbant su metanu, esant 0,4–0,6 V, didžiausias galingumas yra ~100 mW/cm², tačiau jis mažesnis negu vandenilio atveju. Žymus laidumo sumažėjimas pakeitus vandenilį metanu pastebėtas darbe [6].

Vėl prijungus vandenilį, laidumas atsistato. Anglies nuosėdų ant elektrodo nepastebėta, todėl galima tikėtis, kad metaną tiesiogiai oksiduoti kuro elemente galima ilgą laiką.



8 pav. Elemento įtampos ir srovės tankio priklausomybė nuo kuro srauto greičio ir temperatūros (anodo aplinka – tekantis CH₄, katodo aplinka – O₂)



9 pav. Elemento galingumo priklausomybė nuo įtampos

4. IŠVADOS

1. Didžiausias bandymuose pasiektas elemento galingumas (~170 mW/cm²) yra esant 0,5–0,7 V įtampai, dirbant su vandeniliu. Dirbant su metanu pastebimas srovės tankio sumažėjimas. Didžiausias (~100 mW/cm²) galingumas pasiektas esant 0,4–0,6 V.

2. Anglies nuosėdų ant elektrodo nepastebėta, todėl galima tikėtis, kad metaną tiesiogiai oksiduoti kuro elemente galima ilgą laiką.

3. Norint gauti didelius srovės tankius, reikia mažinti elektrolito storį.

Gauta
2002 11 27

Literatūra

- Grikštaitė R., Skačkauskas S. Kuro elementų ir juose vykstančių procesų apžvalga // Energetika. 2000. Nr. 2. P. 35–43.
- Skačkauskas S., Dagys L. Aukštos temperatūros elektrolizė. 1. Elektrocheminių įrenginių gamyba // Energetika. 1995. Nr. 1. P. 53–57.
- Muller A. et al. Influence of current density and fuel utilization on the degradation of the anode // Proc. of the 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum. Nantes France. 1998. P. 353–362.
- Zeh C. Private communication (last edition of Handbook). April 29, 1987.

- Pham A. Q. et al. Electrochemical performance of thin-film solid-oxide fuel cell. Solid State Ionics. 1998. Vol. 106. P. 227.
- Wang C. et al. Fabrication and performance of thin-film YSZ SOFC. Chem. Eng. Sci. 1999. Vol. 54. P. 1553.

Ramutė Grikštaitė, Saulius Skačkauskas

INVESTIGATION OF THE FUEL CELL WITH YSZ ELECTROLYTE

Summary

For designing a fuel cell one must know its electrochemical and thermal properties. The electrochemical properties of the unit, when fuel was hydrogen or methane, were investigated at various temperatures and flow rates. The results for a fuel cell with solid YSZ electrolyte are presented. The power density decreases on switching from H₂ to methane fuel. The performance of the cell is stable and no carbon deposits are observed.

Key words: fuel cell, electrolyte, electrode, anode, cathode, electrochemical reaction, electric current, ions, current density, polarisation, concentration, thermodynamics

Рамуте Грикштайте, Саулюс Скачкаускас

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ZrO₂ ЭЛЕКТРОЛИТА

Резюме

При конструировании топливных элементов необходимо знать их электрохимические и топливные свойства. В этой работе были исследованы электрохимические свойства единичного элемента, используя в качестве топлива водород или метан при разной температуре и скорости обтекания. В настоящей статье приведены результаты исследования топливного элемента ZrO₂ электролита. Установлено, что плотность тока уменьшается при переключении работы элемента с водорода на метан. Остатка углерода на электроде не установлено.

Ключевые слова: топливный элемент, электролит, электрод, анод, катод, электрохимическая реакция, электрический ток, ионы, плотность тока, поляризация, концентрация, термодинамика