

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
Füüsika Instituut

**MIKROTUBULAARSE GEOMEETRIAGA  
KÕRGTEMPERATUURSETE KÜTUSEELEMENTIDE  
EHITAMINE JA KATSETUSTEKS VALMIS SEADMINE.**

Andreas Nõlvak

Bakalaureusetöö

Juhendaja: Dr. Tanel Tättle

Tartu 2013

## Sisukord

1.	Sissejuhatus .....	4
2.	Autori osa töös.....	7
3.	Kirjanduse ülevaade .....	8
3.1	Kütuseelement .....	8
3.1.1	Kütuseelementide tüübid .....	9
3.1.1.1	Polümeerelektrolüüdiga kütuseelement .....	10
3.1.1.2	Leeliselektrolüüdiga kütuseelement.....	10
3.1.1.3	Fosforhappelektrolüüdiga kütuseelement.....	11
3.1.1.4	Sulakarbonaatelektrolüüdiga kütuseelement.....	11
3.1.1.5	Tahkeoksiidne kütuseelement .....	12
3.2	Tahkeoksiidse kütuseelemendi komponendid ja geomeetria.....	12
3.2.1	Katood .....	12
3.2.2	Anood .....	13
3.2.3	Elektrolüüt .....	14
3.2.4	Planaarne geomeetria.....	15
3.2.5	Tubulaarne geomeetria .....	16
3.3	Mikrotubulaarne geomeetria.....	17
3.3.1	Mikrotubulaarne tahkeoksiidne kütuseelement.....	17
4.	Eksperimentaalne osa .....	19
4.1	Antud uurimuses kasutatavad mikrotorud .....	19
4.2	Elektroodidega kaetud mikrotoru .....	20
4.3	Katoodmaterjali valmistamine ja kandmine mikrotoru sisepinnale .....	21

4.4	Mikrotorude valimine .....	21
4.5	Kütuseelementide konfiguratsioonid .....	21
4.5.1	Ühekanalilise toestava Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> toruga kütuseelement .....	21
4.5.2	Neljakanalilise toestava Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> toruga kütuseelement .....	22
4.5.3	Kahekanalilise toestava Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> toruga kütuseelement .....	23
5.	Tulemused ja analüüs .....	27
5.1	Ühekanalilise toestava Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> toruga kütuseelement .....	27
5.2	Neljakanalilise toestava Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> toruga kütuseelement.....	27
5.3	Kahekanalilise toestava Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> toruga kütuseelement.....	27
6.	Kokkuvõte .....	29
7.	Järeldused .....	30
8.	Summary.....	32
9.	Kasutatud kirjandus .....	33
10.	Lisad .....	35

## 1. Sissejuhatus

Vaatamata korduvatele tagasilöökidele peetakse kütuseelemente üheks puhtaimaks tulevikutehnoloogiaks, mis viimastel aastakümnetel on hakanud leidma kasutust sise põlemismootorite asemel energia tootmisel nii mobiilsetele kui statsionaarsetele seadistele. Kütuseelementide alaste uuringute ajalugu ulatub tagasi juba ligemale kahe sajandi taha. Sellele vaatamata ei ole kütuseelemendid kuigi laialdaselt levinud energiaallikad. Asjade sellist seisut on aga hakanud muutma fossiilkütuste hinnatõus ning üha karmistuvad keskkonnanõuded [1].

Teadadolevalt esimese kütuseelemendi koostas 1839. aastal Briti kohtunik ja füüsik Sir William Grove, kes ajal, mil vee elektrolüüs oli juba avastatud, otsis võimalust elektri tootmiseks hapniku ja vesiniku vahelise reaktsiooni abil. Ühendades elektrolüüseri lahti, juhtides ühele elektrodile vesiniku ning teisele samal ajal õhku, õnnestuski tal tekitada elektivool. Grove ühendas omavahel mitu sellist elektrodide paari ning oli sellega suuteline tõstma genereeritavat voolu pinget. Samal aastal avaldas oma esimese kütuseelemendi teemalise uurimuse ka Saksa keemik Christian Friedrich Schönbein. Pea sajand hiljem, 1921. aastal, ehitas Emil Baur esimese sulakarbonaatelektrolüüdiga kütuseelemendi, uurides sealjuures ka tahkete oksiidide käitumist elektrolüüdina kõrgel temperatuuril [1, 2]. Tahkeoksiidse kütuseelemendi suutlikkust elektrit toota demonstreeriti 1962. aastal Westinghouse Electric Corporationi teadlaste poolt [3, 4].

Tahkeoksiidne kütuseelement omab mitmeid eeliseid võrreldes analoogidega: anoodil on võimalik elemendi siseselt reformida süsivesinikkütuseid ning protsessi käigus tekkivat soojust on võimalik kasutada kas elemendi töös hoidmiseks või mõndadeks muudeks protsessideks. Näiteks auruturbiini tööle panemiseks või vee soojendamiseks.

Lisaks on võimalik eeliseid saavutada kahandades elementide mõõtmeid. Näiteks on MIT teadlastest koosnev töögrupp, koondununa Lilliputian Systems Inc.-sse, valmistanud kaasaskantava ja kompaktse energiaallika, millega on võimalik energiastada USB ühenduse kaudu telefone või arvuteid [5]. Vastava tehnoloogia eeliseks on ränipõhisus, mis on ühildatud laialt levinud fotolitograafia ja söövituspõhiste protsessidega. Üheks oluliseks omaduseks nende poolt loodud seadme puhul on võimalus kasutada seda näiteks lennuki pardal. Viimane on fakt, mis ilmestab miniaturiseeritud kütuseelementide potentsiaali laiatarbe rakendustes.

Kütuseelementide eeliseid on võimalik välja tuua ka nende geometriat optimeerides. Torukujulise geometriaga mikromõõtmelise tahkeoksiidse kütuseelemendi kasutamine võimaldab makroskoopiliste torukujuliste lahendite ees suuremat võimsust ruumala ühiku kohta ja vastupidavust termilisele šokile ja seeläbi planaarse konfiguratsiooniga seadmetega võrreldes mitmeid suurusjärke lühemaid käivitusaegu [6].

Mikrotubulaarsete kütuseelementide uurimine toimub aktiivselt. Vaid kahe kuu eest, märtsis 2013. a. ilmus vastaval teemal ülevaateartikkel [6]. Selles võrreldi mikrotubulaarse geometriaga tahkeoksiidsete kütuseelementide uurimise hetkeseisu ning mitmekümne erineva uurimisrühma tulemusi vastaval suunal.

Mikrotubulaarsete tahkeoksiidsete kütuseelementide diameeter on enamasti väiksem, kui 1 cm. Väikseim kirjandusest leidaolev sisediameeter on 0,8 mm (ristlõike pindala 0,5 mm<sup>2</sup>), samas kui välimine diameeter on üle 1 cm. Seega on välja pakutud lahendid tegelikkuses mikrotubulaarsed vaid oma nime poolest. Võrdluseks oleks siinkohal sobilik ära tuua, et fiibrite puhul kasutatakse eesliidet mikro- alles juhul, kui diameetrid jäävad alla 1 mikroni. Seega võiks loodud seadmete puuduste üleslugemist alustadagi nende nimest, mis on eksitav. Loomulikult ei ole asi ainult nimes. Tulenevalt elementide siiski suhteliselt suurtest mõõtmetest jäävad nende käivitusajad mõne minuti suurusjärku, mida sageli on lubamatult palju. Teiseks on loodud seadmete konstrueerimiseks kasutatud madala kvaliteediga materjale. Publitseeritud materjalidest on näha, et materjalid on poorsed, kaasa arvatud gaasilisi keskkondi lahutama pidav elektrolüüdikiht. Seega ei ole loodud seadmeis võimalik kasutada kõrgeid rõhkusid, kui lihtsat võimalust, kasvatada ainete, olgu siis kütuse või oksüdeerija, kontsentratsioone.

Antud uurimise eesmärgiks seati sellise mikrotubulaarse kütuseelemendi koostamine ja katseteks valmis seadmine, mille mõõtmed jääksid tõepoolest sügavale mikroskaalasse. Selliselt seatud tulemuse saavutamiseks otsustati kütuseelementide konstrueerimisel lähtuda meie töögrupis varemalt välja töötatud 100% tetragonaalse nanostruktuuriga ütriumstabiliseeritud mikrotorudest [7], mida kasutati loodavais seadmeis tahkeoksiidse elektrolüüdina. Kasutatud materjalide eelisteks oleksid nende rohkem, kui suurusjärgu võrra väiksem diameeter, mis jääb välimise läbimõõdu osas vahemikku 30-80 µm. Sisediameetrid sealjuures jäävad vahemikku 15-60 µm. Ehk võttes aluseks toru, mille sisediameeter on 50 µm, saame me ristlõikepinnaks 0,002 mm<sup>2</sup> ehk 250 korda vähem, kui kõige pisemal seni tehtud seadmel. Senisest väiksem diameeter võiks võimaldada praeguse tasemega võrreldes märgatavalt lühemaid käivitusajaid, alla sekundi.

Meie poolt välja pakutud meetodikal valmistatud torud on optilise kvaliteediga lainejuhid, mis tõestab nende struktuuri suurt homogeensust. Katsed on näidanud, et toru sisse on võimalik rakendada ligemale 1000 atmosfääri ülerõhku. Tänu viimasele võiks olla võimalik kasvatada elemendi energeetilist efektiivsust lihtsal moel, tõstes seadmes rõhku ehk siis kasvatades hapniku kontsentratsiooni elektroodil. Meie poolt välja pakutava lahendi eelisteks võiks olla veel nende väikestest mõõtmetest tulenev materjali kokkuhoid. Antud töö uudeks momendiks on veel tahke elektrolüüdi kasutamine elemendi tugistruktuurina. Levinuimaks lahendiks on senini anoodi kasutamine toetava struktuuri ja toru sisekihina [6]. Kasutatavate torude eeliseks analoogide ees on nende optimaalne seinapaksus vahemikus 10-15  $\mu\text{m}$ . Viimane võiks koos kõrgete rõhkude ja kahandatud dimensionaalsusega olla eelduseks senisest oluliselt kõrgema energeetilise efektiivsusega elementide valmistamisele seadme ruumalaühiku kohta.

## **2. Autori osa töös**

Töö autor teostas valdkonna kirjanduse ülevaate ning osales koos juhendaja dr. Tanel Tätttega kütuseelemendi konstrueerimisel, selle detailide prepareerimisel ning elemendi kokkupanekul.

Elementidega teostas eelkatsetusi Tartu Ülikooli Keemia Instituudi füüsikalise ja elektrokeemia vanemteadur dr. Gunnar Nurk.

### 3. Kirjanduse ülevaade

#### 3.1 Kütuseelement

Kütuseelement on elektrokeemiline seade, mis muundab kütuses oleva keemilise energia otse elektrienergiaks [8, 9]. Kütuseelementidel ei ole soojusmootoritel esinevaid termodünaamilisi (Carnot tsüklit tulenevaid) piiranguid ning saasteainete eraldumine on minimaalne [8].

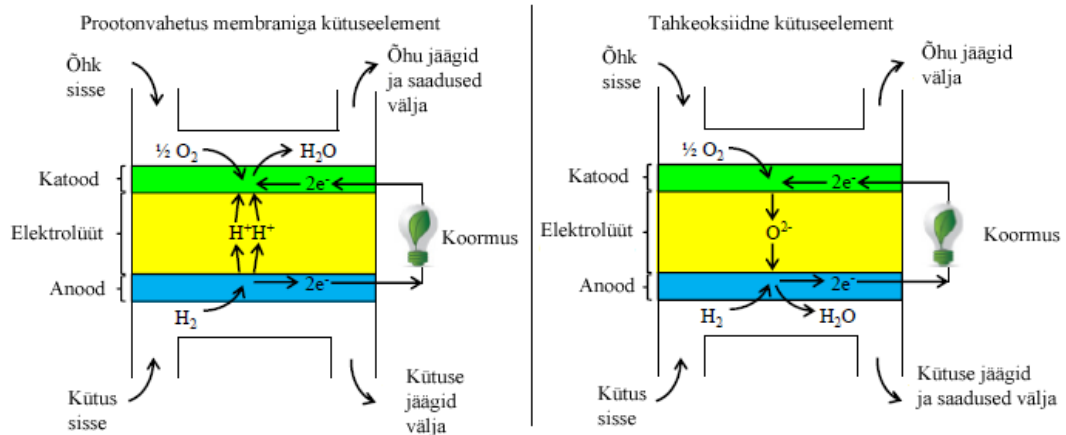
Kütuseelemendis juhitakse kütusevool anoodile, mis on negatiivne elektrod ning oksüdeerija juhitakse katoodile, mis on positiivne elektrod. Elektroodidel toimuvad elektrokeemilised reaktsioonid katalüsaatorite abil ning potentsiaalide erinevuse tõttu liiguvad elektronid mööda välist ühendust ning läbi koormuse anoodilt katoodile. Läbi elektrolüüdi toimub ionide liikumine ning elektrolüüt elektrone ei juhi [8, 9].

Kütusena kasutatakse tavaliselt puhast vesinikku. Muude kütuste (süsivesinikud, alkoholid, fossiilkütused) kasutamisel on vaja kütust eelnevalt reformida. Kõrgema töötemperatuuriga kütuseelementide korral saab kasutada fossiilkütuseid, süsivesinikke ja alkohole ilma eelneva reformimiseta, sest elektroodi materjalil on katalüütilised omadused. Oksüdeerijana kasutatakse puhast hapnikku või õhku.

Elektrolüüdi tüübist sõltub millisel elektroodil eraldub jääkproduktina vesi. Prootonjuhtivas elektrolüüdis liiguvad vesinikioonid katoodile, millel eraldub vesi. Anoodil eraldub vesi kui läbi elektrolüüdi liiguvad negatiivse laenguga ionid ( $O^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $-OH^-$ ).

Kui tegemist on prootonjuhtiva elektrolüüdiga ning kütuseks on puhas vesinik, siis anoodil toimub vesiniku katalüütiline oksüdatsioon. Läbi elektrolüüdi toimub vesinikioonide liikumine. Katoodil oleva katalüsaatori mõjul toimub reaktsioon vesinikioonide, anoodilt katoodile liikunud elektronide ja hapniku vahel, mille tulemusena eraldub vesi. Hapnikioone juhtiva elektrolüüdi korral redutseeritakse hapnik katoodil ning ionid liiguvad läbi elektrolüüdi anoodile, kus toimub reaktsioon vesinikioonidega ja eraldub vesi.





Joonis 1. Kütuseelementide tööpõhimõtte vastavalt elektrolüüdile [10].

Elektrokeemiline reaktsioon toimub kolme faasi piirpinnal. Kolme faasi piirpind on punkt või ala, mis on ligipääsetav gaasile, mis on elektrilises kontaktis elektrodiga, ioonses kontaktis elektrolüüdiga ja sisaldab elektrokatalüütilist ainet reaktsiooni kiirendamiseks. Elektrodid on poorsed, et saavutada suurt eripinda, juhtida moodustunud elektrone kolme faasi piirpinnale või sealt ära, tagada gaaside ühtlase jaotumise rakus ning võimaldada reaktsiooni saaduste eemale juhtimist. Madalatel temperatuuridel võimaldavad saavutada elemendi töölepanemiseks vajalikku elektrokatalüütilist aktiivsust vaid mõned kallid materjalid, näiteks plaatina, mistõttu viiakse neid elektrodide pinnale vähestes kogustes [8]. Elektrodid on tavaliselt valmistatud süsinikust, aga sõltuvalt elemendi tüübist kasutatakse näiteks siirdemetalle või perovskiitseid ühendeid [8].

### 3.1.1 Kütuseelementide tüübid

Kütuseelemente liigitatakse elektrolüüdi materjali alusel.

Peamised kütuseelementide tüübid on:

- Polümeer-elektrolüüdiga kütuseelement, mida nimetatakse ka protonvahetusmembraaniga kütuseelemendiks (PEMFC – *Proton Exchange Membrane Fuel Cell*).
- Leeliselektrolüüdiga kütuseelement (AFC – *Alkaline Fuel Cell*).
- Fosforhappelektrolüüdiga kütuseelement (PAFC – *Phosphoric Acid Fuel Cell*).
- Sulakarbonaat-elektrolüüdiga kütuseelement (MCFC – *Molten Carbonate Fuel Cell*).
- Tahkeoksiidne kütuseelement (SOFC – *Solid Oxide Fuel Cell*).

Elektrolüüdimerjal määrab ära kütuseelemendi töötemperatuuri. PEMFC, AFC, PAFC on madaltemperatuursed ning MCFC ja SOFC on kõrgtemperatuursed kütuseelemendid [8].

### **3.1.1.1 Polümeerelektrolüüdiga kütuseelement**

PEMFC-s kasutatakse elektrolüüdina tahket polümeerset membraani, milleks võib olla fluoreeritud sulfoonhappe polümeer (Nafion). Nafion on väga hea prootonjuht. Elektroodid on valmistatud süsinikust ning katalüsaatoriks on plaatina. Rakkude ühendamise vahelüli materjalina kasutatakse süsinikku või metalle [8, 9]. PEMFC töötemperatuur on 40-80 °C ning madal temperatuur tagab lühikese käivitusaja [8]. PEMFC võimsus on 1-100 kW ning efektiivsus 35% [11].

Polümeerelektrolüüt kütuseelemendi membraan peab hüdratiseeritud, sest vee sisaldus elektrolüüdis suurendab ionset juhtivust [12]. Saadusena tekkinud vesi ei tohi aurustuda kiiremini kui see tekib. Membraan ei tohi jääda kuivaks aga ei tohi saada ka üleujutatud, seega tuleb leida õige tasakaal.

Süsinikoksiid tekitab katalüsaatori mürgistust. Mürgistuse ohu tõttu kasutatakse PEMFC-d pigem juhtudel kui puhas vesinik on kergesti kättesaadav [8].

PEMFC kütuseelemendi võimalikud rakendused on primaarseks energiaallikaks autodes ja teistes mobiilsetes rakendustes [8].

Otsene metanool-kütuseelement (DMFC – Direct Methanol Fuel Cell) on PEMFC edasi arendus, kus kütusena kasutatakse metanooli. Sarnaselt PEMFC-ga on DMFC-s elektrolüüdina kasutusel prootonvahetusmembraan. Erinevus on anoodi katalüsaatoris, mis DMFC korral eraldab vesiniku metanoolist ning reformimist teostada ei ole vaja. Otsene metanool-kütuseelement töötab temperatuuril 130 °C ning tema efektiivsus on 40 %. DMFC on kasutusel mobiilsetes seadmetes, näiteks mobiiltelefonides [1].

### **3.1.1.2 Leeliselektrolüüdiga kütuseelement**

Leeliselektrolüüdiga kütuseelemendis kasutatakse elektrolüüdina asbestmaatriksis kaaliumhüdroksiidi. Elektroodidena on kasutusel siirdemetallid. Töötemperatuur sõltub KOH kontsentratsioonist. 85 massiprotsendise lahuse korral on töötemperatuur kõrgem (250 °C). Väiksemate kontsentratsioonide korral alaneb ka töötemperatuur – 35-50 % lahuse korral on temperatuur alla 120 °C [8]. AFC võimsus on 10-100 kW ja efektiivsus 60 % [11].

Erinevalt polümeerelektrolüüdiga kütuseelemendist toimub elektrolüüdis hüdroksiidioonide liikumine. Hapnikelektroodil (katoodil) toimuvast reaktsioonist tarbitakse elektrolüüdis sisalduvat vett ja kütuselektroodil (anoodil) eraldub vesi, mis taastab elektrolüüdi koostise ning saadusena tekkinud vee liig juhitakse ära [9].

Sarnaselt PEMFC-le tekitab süsinikoksiid ka AFC-s mürgistust. Lisaks reageerib CO<sub>2</sub> KOH-ga ning tekkinud K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> muudab elektrolüüdi koostist. Seetõttu peavad gaasid olema väga puhtad [8].

Leeliselektrolüüdiga kütuseelementide katalüsaatorite valik on lai (nikkel, hõbe) ning hind odavam. Samuti on odav ka elektrolüüt kuigi elektrolüüdi korrosiivsed omadused vähendavad kasutuskuluga [8, 9].

AFC on kasutusel olnud kosmoselaevades elektrienergia tootmiseks [8].

### **3.1.1.3 Fosforhappelektrolüüdiga kütuseelement**

Elektrolüüdiks on fosforhape, mida hoitakse ränikarbiid maatriksis. Tegemist on happelise elektrolüüdiga, mis on prootonjuht. Elektroodid on valmistatud süsinikust. Töötemperatuur on 150-200 °C [8]. Katalüsaatorina kasutatakse plaatina. PAFC võimsus on 100-400 kW ja efektiivsus 40 % [11].

Fosforhappelektrolüüdiga kütuseelementide eelisteks on odav elektrolüüt, võrdlemisi madal töötemperatuur ja suhteliselt lühike käivitusajaga. Puuduseks on elektrolüüdi korrosiivsus ja süsinikoksiidi mürgistus [9].

PAFC on kasutusel statsionaarsetes rakendustes elektri ja soojuse tootmisel [9].

### **3.1.1.4 Sulakarbonaatelektrolüüdiga kütuseelement**

Elektrolüüt koosneb sulas olekus leelise karbonaatidest (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) mis on viidud LiAlO<sub>2</sub> maatriksi. Elektroodid on valmistatud niklist (anood) ja nikkeloksiidist (katood) [8]. Töötemperatuur on 600-700 °C [11]. Sulakarbonaatelektrolüüdiga kütuseelementide võimsus on 10 kW - 2 MW [1] ning efektiivsus on 45-50 % [11].

Katalüsaatoreid ei ole vaja sest elektroodide materjalid on kõrgetel temperatuuridel reaktsioonivõimelised. Selle tõttu saab kasutada kütusena ka tavalisi süsivesinikkütuseid. Elektrolüüdi omaduste tõttu eraldub vesi anoodil. Katoodile suunatakse hapnik ja

süsihappegaas, mis moodustavad karbonaatiooni. See liigub läbi elektrolüüdi anoodile ning reageerides vesinikiooniga eraldub vesi ja soojus ning süsihappegaas juhitakse tagasi katoodile [1].

Sulakarbonaatelektrolüüdiga kütuseelemendi puuduseks on vedel elektrolüüt ning korrosiivsetest materjalides tulenev lühike kasutusiga. Eeliseks on CO<sub>2</sub> mürgistuse puudumine ning lai kütuste valik. MCFC on kasutusel statsionaarsetes rakendustes [8].

### **3.1.1.5 Tahkeoksiidne kütuseelement**

Elektrolüüt on tahke, mittepoorne metallioksiid, tavaliselt ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid. Elektroodid võivad olla metallist aga üldjuhul on perovskiitsed materjalid. Töötemperatuur on 650-1000 °C. Võimsus on 1 kW-2 MW ja efektiivsus 60 % [11].

SOFCi eeliseks on tahke elektrolüüt, mis võimaldab mitmeid elemendi geomeetriaid. Puuduseks väheldane materjalide valik, sest kõrge temperatuuri tõttu ei sobi omavahel paljude materjalide soojuspaisuvustegurid [8]. Tahkeoksiidsetes kütuseelementides kasutatakse hapnikioone juhtivaid elektrolüüte, mis tõttu eraldub vesi anoodil.

SOFCi rakendusala: statsionaarne ja mobiilne energia tootmine ning sekundaarne energiaallikas sõidukitele [8].

## **3.2 Tahkeoksiidse kütuseelemendi komponendid ja geomeetria**

Tahkeoksiidsed kütuseelemendid saab jagada temperatuuri järgi kesk ja kõrgtemperatuurseteks. Kesktemperatuursete tahkeoksiidsete kütuseelementide töötemperatuur on 700-850 °C [13].

### **3.2.1 Katood**

Katoodina kasutatakse lantaanil põhinevaid dopeeritud perovskiite. Varasemalt on kasutatud ka metalle, aga need ei sobi hästi elektrolüütide materjalidega ning plaatina kasutamist piirab ka selle hind. Perovskiitsest struktuurist tulenevalt on katoodmaterjalidioonjuhtivate ja ka elektronjuhtivate omadustega, kuigi nende elektronjuhtivus on madalam kui metallidel ning see põhjustab suuremat takistust [13]. Katoodmaterjal peab olema ka katalüütiliste omadustega, et hapniku redutseerida.

Lantaanmanganiit ehk lantaanmangaanoksiid ( $\text{LaMnO}_3$ ) ja lantaankobaltiit ehk lantaankoobaltoksiid ( $\text{LaCoO}_3$ ) kuuluvad perovskiidide rühma, mille struktuur on  $\text{ABO}_3$ . Katoodi valmistamiseks kasutatakse strontsiumiga dopeeritud lantaanmanganiiti (LSM – Lanthanum Strontium Manganite; valemiga  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ), või strontsiumiga dopeeritud lantaankobaltiiti (LSC – Lanthanum Strontium Cobaltite; valemiga  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ) [13, 14].

Strontsiumiga dopeeritud lantaanmanganiiti kasutatakse katoodmaterjalina sellepärast, et tema soojuspaisuvustegur on sarnane YSZ soojuspaisuvusteguriga, mistõttu nad ühilduvad keemiliselt temperatuuridel allpool  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ . Lantaanmanganiidi dopeerimisel strontsiumiga kasvab tema elektrijuhtivus. SOFC töötemperatuur LSMist katoodi kasutamisel on üle  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . LSM on elektronjuht, aga mitte ioonjuht. Hapniku ioonid saavad liikuda elektrolüüti ainult kolmikpunktis (*triple phase boundary*), kus puutuvad kokku elektrolüüt, katood ja gaasifaas (hapnik). On vajalik, et LSM kiht oleks poorne, et elektronid saaksid liikuda mööda kihti ja hapnik mööda poore elektrolüüdi pinnale. Poorse kihi sadestamine on keerulisem kui ühtlase kile sadestamine [15, 16].

Strontsiumiga dopeeritud lantaankobaltiiti kasutatakse katoodi materjalina sellepärast, et tal on nii elektronjuhtivad kui ioonjuhtivad omadused ning kõrge katalüütiline aktiivsus hapniku redutseerimiseks. LSC saab kanda toru sisepinnale ühtlase kilena. Piki kilet liiguvad elektronid ning risti kile pinnaga ioonid [15, 16]. LSC puuduseks on kergem reageerimine YSZ elektrolüüdiga kõrgel temperatuuril, kui LSMil, mille tulemusena moodustuvad  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  või  $\text{SrZrO}_3$  kihid, millel on kõrge takistus [16, 17].

### 3.2.2 Anood

Anoodil peavad olema sarnaselt katoodile katalüütilised omadused, et vesinikku redutseerida. Ioonjuhtivus võimaldab elektrolüüti läbinud hapnikioonidel ületada anoodi ja elektrolüüdi üleminekukoht ning elektrijuhtivus on vajalik elektroodireaktsiooni käigus tekkinud elektronide liikumiseks [18].

Anoodiks sobivad väärismetallid nagu kuld, plaatina või siirdemetallid nagu raud ja nikkel, mida kasutati varasemalt. Plaatina koorub aga pikemal kasutamisel elektrolüüdilt maha ning nikkell sulandub elektrolüüti sisse ja takistab kütuse ligipääsu. Seetõttu on hakatud puhaste metallide asemel kasutama poorset nikkli ja YSZ kermetit [13].

Ni-YSZ kermeti puudused [13]:

- Soojuspaisuvustegur on kõrgem kui elektroüdil ja katoodil, mis põhjustab termilisel tsükleerimisel mehaanilist ebastabiilsust.
- Süsivesinikkütuste kasutamine on raskendatud kuna nende oksüdeerimine toimub vaevaliselt ning elektrodile sadeneb süsinik. Selle parandamiseks töötatakse välja vasel ja tseeriumoksiidil põhinevadi anoode.

### 3.2.3 Elektrolüüt

Elektrolüüdina on kasutusel kõrgel temperatuurilioonjuhtivad materjalid. Kõik kasutusel olevad materjalid on hapnikioone juhtivad. Prootonjuhtivad tahkeoksiidsed elektrolüüdi on veel varajases uurimisjärgus [13]. Elektrolüüdi puhul on oluline, et tal puuduks elektronjuhtivus. Ioonjuhtivus kasvab kihi paksuse vähendamisel, sest ioonid saavad lihtsamalt läbi kihi difundeeruda. Põhiliselt on elektrolüüdid kahesuguse struktuuriga: fluoriitsed ja perovskiitsed.

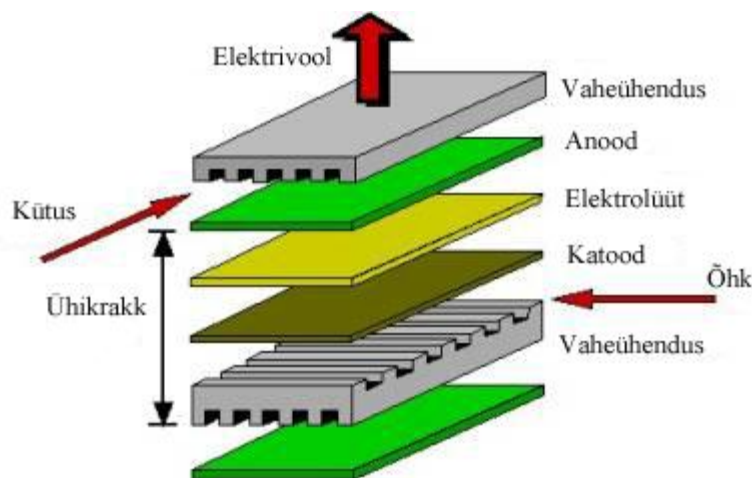
Fluoriidi struktuuriga on tsirkooniumoksiidil ja tseeriumoksiidil põhinevad elektrolüüdid. Tsirkooniumoksiid on kõrgel temperatuuril fluoriitne, kui lisandiks on stabiliseerivad ioonid (näiteks Ca või Y ioonid). Puhas tseeriumoksiid on iseenesest fluoriitse struktuuriga. Hapniku ionide juhtimine toimub elektrolüüdis olevate hapnikuionide vakantside kaudu. Puhtas  $ZrO_2$  ja  $CeO_2$  onioonjuhtivus väike, mille tõstmiseks viiakse neisse lisandeid [19].

Ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiid (YSZ – Ytria Stabilized Zirconia) onioonjuht temperatuuril üle  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . YSZ erijuhtivus on  $0,14\text{ S/cm}$   $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , mis on tavaliselt takhekoksiidse kütuseelemendi töötemperatuur [19]. Skandiumiga dopeeritud tsirkoonia (SDZ) on veelgi juhtivam, mis võimaldab töötemperatuuri alandada. Gadoliiniumiga dopeeritud tseeriumoksiid (GDC) on suurema juhtivusega, aga temperatuuridel üle  $600\text{ }^\circ\text{C}$  redutseerub osaliselt vesinikus [13]. SDZ ja GDC on kasutusel kesktemperatuursetes kütuseelementides.

Perovskiitse struktuuriga ( $ABO_3$ ) ainetest on ainult mõned puhtaltioonjuhtivateomadustega. Sinna kuuluvad  $LaAlO_3$ , mida legeritakse kaltsiumiga [19] ja  $LaGaO_3$ , mida dopeeritakse perovskiidi A osas strontsiumiga ning B osas magneesiumiga. Viimast saab kasutada madalamate temperatuuride juures ( $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) [13].

### 3.2.4 Planaarne geomeetria

Planaarne kütuselement koosneb elektrolüüdi, elektroodide ja gaasivoolukanalitega vaheühenduste kihtidest [20]. Ühikrakkude arvu suurendamisega suureneb raku väljundpinge.



Joonis 2. Planaarse geomeetriaga tahkeoksiidne kütuselement [3].

Toestava kihi paksus on teiste kihtide omast suurem. Toestavaks kihiks võib olla elektrolüüt, anood või katood, aga ka vaheühendus või poorne alus [20].

Elektrolüüt-toestusega elemendi takistus on elektrolüüdi paksu kihi tõttu suur. Energiatihedus on kuni  $220 \text{ mW/cm}^2$  [13].

Katoodtoestusega elementides on elektrolüüdikihid õhemad. Massiülekanne piirangute ning tootmisraskuste esinemise tõttu on see tüüp vähem levinud kui anoodtoestusega element [13].

Anoodtoestusega elementides on elektrolüüdi kiht 3-15 mikroni vahemikus ning laboratoorne energiatihedus on kuni  $1,8 \text{ W/cm}^2$ . Kommertsiaalsetes rakendustes kuni  $800 \text{ mW/cm}^2$  [13].

Vaheühenduste materjalid:

- Keraamilised (lantaani või ütriumi kromiit) materjalid, mis kannatavad kõrgeid temperatuure ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ), aga on kallid ja mehhaaniliselt nõrgad.
- Kroomi või nikli sulamid, mis sobivad kasutamiseks veidi madalamatel temperatuuridel kui keraamilised materjalid.
- Ferriitne teras kesktemperatuursete elementide jaoks ( $650\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

MIT mikrosüsteemide tehnoloogia labori endiste liikmete poolt rajatud firma Lilliputian Systems Inc. on rakendanud mikroelektromehaaniliste süsteemide (MEMS)

valmistamismeetodeid tahkeoksiidsele kütuseelemendile. Seade (nimega *nectar*) on mobiilseks energiaallikaks eriti just telefonidele ning kasutusaeg ilma kütuseballooni vahetamiseta võib ulatuda kahest nädalast kuni ühe kuuni. Kütusena kasutatakse butaani tema kõrge energia tiheduse tõttu [10]. Seadet saab kasutada näiteks telefoni laadimiseks nagu seinakontakti, ühendades seadmega USB ühenduse abil telefoni [5].

Kasutatava kütuseelemendi elektrolüütmembraan koosneb väikestest heksagonaalsestest YSZ plaadikestest, mida toestab räninitriid võrgustik ja võrgustikku toetavad ränist seinad. Membraani valmistamiseks sadestatakse YSZ ráni alusele. Ráni ja YSZ ei sobi termiliselt kokku ning kihti tekivad praod. Heksahonaalsete plaadikeste valmistamisega sisuliselt tehakse praod eelnevalt ära (*pre-cracking*). Pragude ehk liitekohtade all on tihendid, mis takistavad gaaside segunemist. Alumine ráni kiht eemaldatakse, moodustub vabalt seisev (*free-standing*) komposiit membraan ning plaate toestab räninitriid võrgustik. Membraane ühendades saab katta suurt pinda [10].

Elektrit ja soojust tootva kiibi (*generator chip*) tööks on vajalik kütuse protsessor, mis reformeerib butaani vesinikuks ja monoksiidiks ning katalüütiline konverter, mis põletab kütuse ja õhu jäägid [10].

Seadme tööks on vajalik soojuste isolatsioon ning soojuste juhtimine seadmesiseselt. Lisaks on vajalikud kontrollid gaasivoolu jaoks ja patarei seadme töölepanemiseks ja töötamiseks kui kütuseelement on välja lülitatud.

Seade *nectar* on veel arengujärgus ning peaks müügile jõudma 2013. aasta sügisel [21].

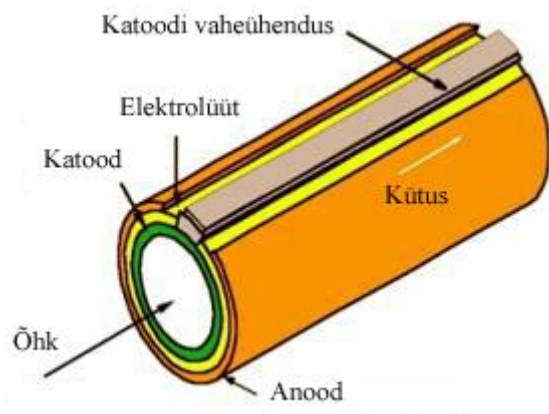
### **3.2.5 Tubulaarne geometria**

Tubulaarse geometriaga elemendid jagatakse elemendi toru diameetri järgi kaheks: suure diameetriga (üle 15 mm) torud ja väikese diameetriga (alla 5 mm) mikrotorud [20]. Lawlori [6] järgi peetakse juba alla 1 cm diameetriga elemente mikrotorujateks.

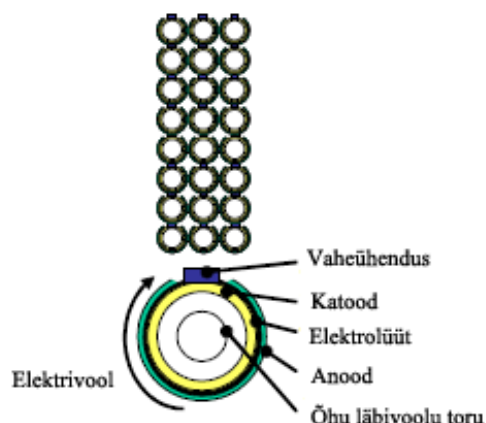
Siemens Westinghouse'i tehnoloogia on kõige levinum ja edasiarendatuim tubulaarse kütuseelemendi tehnoloogia, mis on toodud joonisel 3. Toru sisepinnal on katood ning toru sees voolab õhk. Esialgu kasutati toetava materjalina poorset kaltsiumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidi, aga selle kiht pärsis õhu voolu katoodile ning kihti õhendati kuni see kaotati üldse ning kasutati katood materjali toetava struktuurina [20]. Katoodiga ühendatud vaheühenduse kaudu ühendatakse järgneva toru anood ja nii jätkatakse



kuni soovitud arv torusid on ühendatud [13, 22]. Siemens Westinghouse'i konfiguratsioonis toimub voolu liikumine ümber toru telje.



Joonis 3. Tubulaarse geometriaga tahkeoksiidne kütuseelement [3].



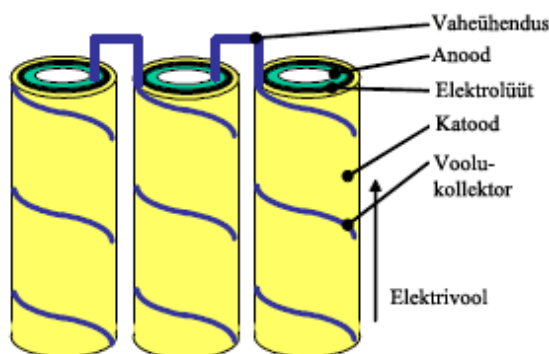
Joonis 4. Voolu liikumine toimub ümber toru [13].

### 3.3 Mikrotubulaarne geometria

#### 3.3.1 Mikrotubulaarne tahkeoksiidne kütuselement

Tahkeoksiidse kütuseelemendi mikrotubulaarse geometria korral on elemendi diameeter väiksem kui 1 cm. *Mikro-* viitab elektrootodide ja elektrolüüdi kihi paksustele, mis on mikromeetri suurusjärgus, kuigi kasutatavate torude diameetrid on millimeetri suurusjärgus. Mikrotubulaarne tahkeoksiidne kütuselement (MT-SOFC – Micro Tubular Solid Oxide Fuel Cell) omab suuremat volumeetrilist võimsustihedust kui suuremad torujad struktuurid. Võimsustihedus kasvab toru diameetri vähenedes. Elemendi väikeste mõõtmete tõttu ei toimu kiirel kuumutamisel detailide pragunemist, mistõttu on võimalik lühike käivitusajad. Mikrotubulaarset tahkeoksiidset kütuselementi saab kasutada elektroonikaseadmetes tänu oma väikestele mõõtmetele ja lühikesele käivitusajale [20].

Erinevalt Siemens Westinghouse'i konfiguratsioonist on MT-SOFCis anood kõige sisemiseks kihiks ning kütus voolab toru sees (Acumentricsi tehnoloogia) [13]. Vool liigub toru telje sihiliselt piki toru pinda.



*Joonis 5. Voolu liikumine toimub toru telje sihis [13].*

Lawlori 2013. aasta märtsis avaldatud artiklis [6] on võrreldud erinevate uurimisrühmade elemente. Levinuim konfiguratsiooni tüüp on anoodtoestusega MT-SOFC, sest kihtide sadestamine pealmisele pinnale on tihti kergem kui sisepinnale ja valdavalt on mikrotubulaarses kütuseelemendis anood toru sisepinnal. Katoodide sisepinnale viimise tagajärjel peab oksüdeerija voolama torus ning voolu kiirus peab olema suur. Sellest võivad tekkida rõhukaod. On uuritud, et katood kihi paksenemisega kaasnevad kontsentratsiooni kaod.

Artiklis [6] toodud tabelis jäävad toetava struktuuri kihtide paksused vahemikku 130-400 mikronit. Kõige väiksem sisediaameeter uuritud elementide seas on 0,8 mm ja väikseim välisdiameeter on 1,5 mm.

## 4. Eksperimentaalne osa

Eksperimentaalse osa eesmärgiks oli ehitada valmis kütuseelement. Töö käigus valmis kolm erineva konfiguratsiooniga elementi.

Töös kasutatud materjalid ja detailid:

- YSZ mikrotorud.
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  torud (*FRIALIT-DEGUSSIT Oxide Ceramics*), mille külge kinnitatakse mikrotorud ning mille kanalis voolavad gaasid.
- $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$  on kasutusel katoodmaterjalina.
- Platinapasta (*Platinum conduction paste for brush applications, Pt: 71%*) on anoodmaterjal.
- Platinatraat läbimõõduga 10 mikronit on ühenduste võtmiseks elektroodidelt.
- Keraamiline pasta.
- Liim.
- Süstlanõelad.
- Metallraam kinnituseks ja gaaside sisse vooluks.
- Stutserid.

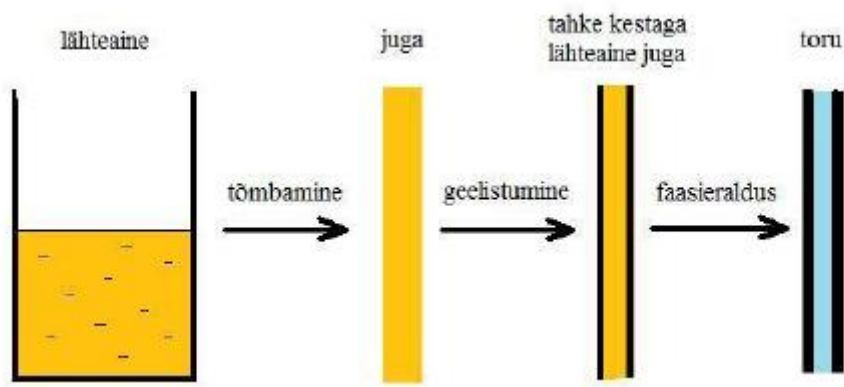
Etapid:

- Katoodmaterjali valmistamine nitraatidest ja kandmine mikrotoru sisepinnale.
- Ühekanalilise toestava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toruga kütuseelement.
- Neljakanalilise toestava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toruga kütuseelement.
- Kahekanalilise toestava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toruga kütuseelement.

### 4.1 Antud uurimuses kasutatavad mikrotorud

Antud uurimuses kasutatud mikrotorud on valmistatud ütriumoksiidiga stabiliseeritud tsirkooniumoksiidist, kus ütriumi aatomid moodustavad 8% tsirkooniumi aatomitest [7]. YSZ on laialdaselt kasutatav materjal tahkeoksiidsete kütuseelementide elektrolüüdina. YSZ on kõrgel temperatuuril (1000 °C) ioonjuht. Prekursoraine valmistatakse tsirkonium(IV)butoksiidist ja ütriumnitraadist. Lisaks on vajalik vee ja butanooli õige vahekord.

Mikrotorude valmistamiseks tõmmatakse prekursorainest õhu kätte juga, mille pealne pind tahkestub, aga sisemine jääb veel vedelaks. Sisemises vedelas osas olevast metallioksiidist kasvavad toru seinad kuni toru sisse jääb ainult alkohol. Alkohol eemaldub läbi oksiidseina difusiooni teel. Peale fiibrite tõmbamist asetati need nädalaks ajaks toatemperatuurile õhu kätte hüdrolüüsuma. Järeltöötamise käigus teostati aeglane kuumutamine kuni 400 °C-ni orgaaniliste ühendite eemaldamiseks. Peale seda kuumutati kiiremini ja kõrgemal temperatuuril (1100 °C) ei toimuks materjali kristalliseerumine [7].



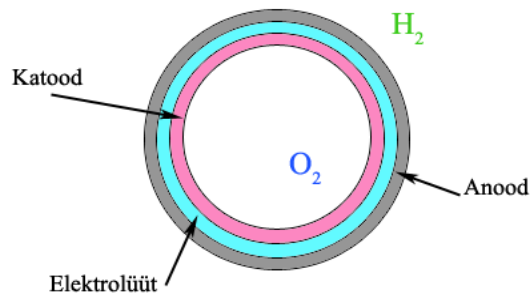
Joonis 6. Mikrotoru valmimine prekursorainest [7].

Antud uurimuses kasutatavad mikrotorud on mõõtmetelt väiksemad kui kirjanduses leiduvate kütuseelemendi koostisosadena kasutatavate struktuuride mõõtmed. Torude välimõõt on vahemikus 5-200  $\mu\text{m}$  ja sisemine läbimõõt on vahemikus 5-40  $\mu\text{m}$ . Seinapaksus ehk elektrolüütikihi paksus jääb 1,5-30  $\mu\text{m}$  vahemikku (kirjanduses [6] leiduvate elementide hulgas on vähim toetava struktuuri paksus 130 mikronit). See kiirendab hapnikioonide difusiooni läbi elektrolüüdi, mistõttu on ioonjuhtivus kõrgem. Torudel on kõrge rõhutamatus (rakendati 1000 atm ilma purunemiseta) [7], mis võimaldab torusse juhtivatele gaasidele rakendada kõrget rõhku ja selle kaudu tõsta torus oleva gaasi kontsentratsiooni.

Antud uurimuses kasutatavad mikrotorud valmistas doktorant Marko Part.

## 4.2 Elektroodidega kaetud mikrotoru

Erinevalt kirjanduses leiduvatest mikrotubulaarse kütuseelemendi konfiguratsioonidest voolab töö käigus ehitatud kütuseelementides oksüdeerija läbi mikrotoru ning kütus voolab toru pinnal, et kasutada ära torude suurt rõhutamatus ja rakendada hapnikule kõrget rõhku.



Joonis 7. Elektroodidega kaetud mikrotoru ristlõige.

### 4.3 Katoodmaterjali valmistamine ja kandmine mikrotoru sisepinnale

Katoodmaterjaliks valiti LSC ( $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ ) selle ioon- ja elektronjuhtivate omaduste tõttu. Strontsiumiga dopeeritud lantaanmanganiit valmistati nitraatidest vees lahustamise teel. Katoodmaterjal kanti mikrotoru sisepinnale ning toru ühte otsa ka välispinnale nii, et kogu sadestatud kiht oleks omavahel ühendatud.

### 4.4 Mikrotorude valimine

Mikrotorud valiti võimalikult pikad ja võimalikult väheste defektidega. Vajadusel murti klaasplaadiga defektsed otsad ära. Mikrotorude ümberkäimiseks kasutati niisket hambaorki, millega on võimalik mikrotorusid tõsta ning mikrotorud ei kahjustu selle küljest eemaldumisel [7].

### 4.5 Kütuselementide konfiguratsioonid

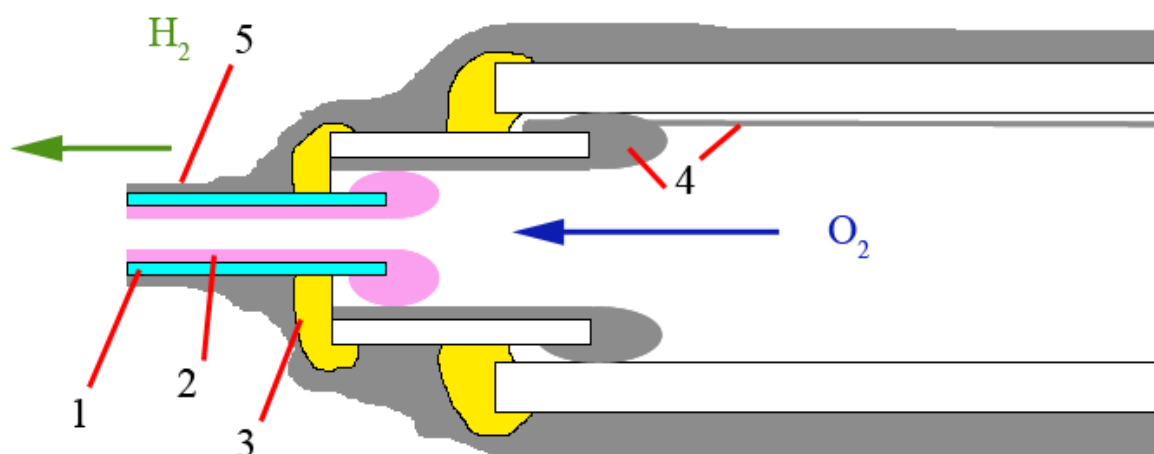
#### 4.5.1 Ühekanalilise toestava $\text{Al}_2\text{O}_3$ toruga kütuseelement

Väikese läbimõõduga  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru sisepinnale kanti platinakiht. Väikese toru ühe otsa välimise pind kaeti ka platinapastaga nii, et kogu torul olev kiht oleks omavahel ühenduses. Sellesse otsa, mille välispind ei olnud platinaga kaetud, asetati mikrotoru see ots eespool, mille pealmine pind oli LSCga kaetud, et tekiks ühendus platinatraadiga. Mikrotoru kinnitati väikese alumiiniumoksiidtoru külge keraamilise pastaga ning asetati ahju. Temperatuuri programm keraamilise pasta kõvastumise jaoks: 2 tunni jooksul tõusis temperatuur 800 kraadini ning püsis seal 8 tundi ning seejärel läks vabajahtumisse. Toru otsa, mille välimise pind oli platinaga kaetud, kinnitati peenike (läbimõõduga 10 mikronit) platinatraat katoodilt ühenduse võtmiseks. Traat keerati toru otsa ning seda kuumutati gaasipõletiga.

Valmistatud detail kinnitati jämeda ühekanalilise alumiiniumoksiidtoru otsa nii et teisest otsast ulatus katoodiga ühenduses olev traat välja. Väiksem toru kinnitati jämedama toru külge keraamilise pastaga ning asetati uuesti sama temperatuuriprogrammi kasutades ahju.

Anood (platinakiht) sadestati vaakumaurustusmeetodil elemendi mikrotoru poolsele otsale ning sellelt võeti ühendus.

Valmistatud element on asetatud eraldi torusse millesse on juhitud vesinik nii, et see voolab elemendi peal.



Joonis 8. Ühekanalilise toestava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toruga elemendi ristlõige. Ei ole mõõtkavas. 1) YSZ mikrotoru, 2) katood (LSC kiht), 3) keraamiline pasta, 4) platinakiht ja platinatraat katoodilt ühnduse võtmiseks. 5) Anoodkiht, mis sadestati elemendi pinnale.

#### 4.5.2 Neljakanalilise toestava $\text{Al}_2\text{O}_3$ toruga kütuseelement

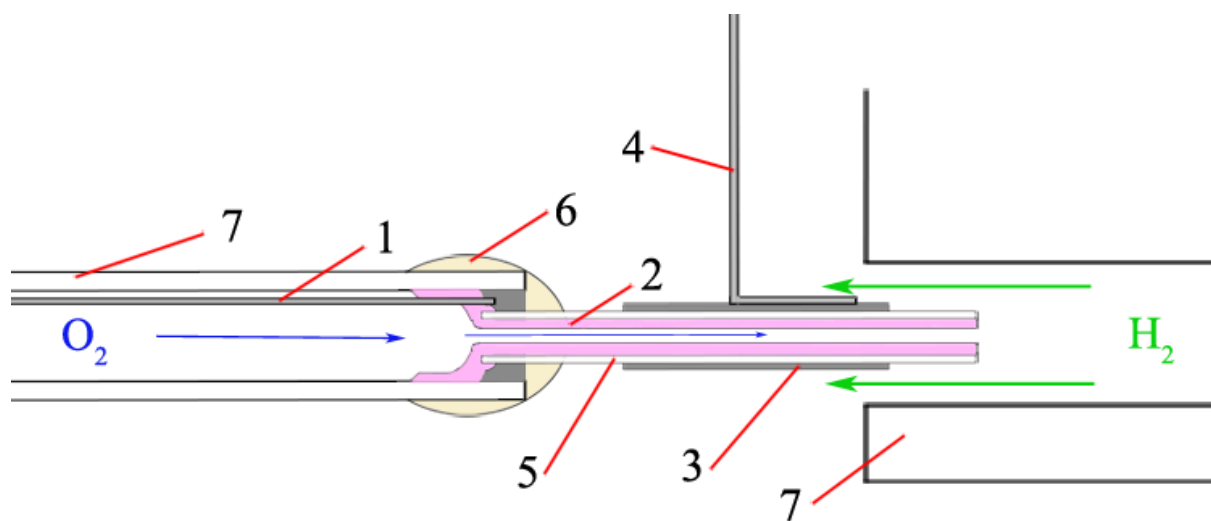
Väikese läbimõõduga  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru sisse lükati platinatraat ning see kinnitati platinapastaga. Toru otsa asetati katoodmaterjaliga kaetud mikrotoru nii, et selle ühel otsal pealmist pinda kattev katoodmaterjal oleks kontaktis platinatraadi ja platinapastaga. Mikrotoru kinnitati keraamilise pastaga ning kuumutati ahjus samal temperatuuriprogrammil nagu esimese konfiguratsiooni korral. Peale kuumutamist kaeti detaili sisepind veel kord katoodmaterjaliga, et kindlustada ühenduse tekkimist. Detail kinnitati keraamilise pastaga suurema läbimõõduga  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru külge, mis omakorda kinnitati keraamilise pastaga neljakanalilise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru otsa kanalisse I (joonis 13, vt lisa 1).

Kanalite III ja IV otsa kinnitati keraamilise pastaga kaks keskmise läbimõõduga  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru. Saadud süsteemi otsa kinnitati lühike nelja kanaliga toru, mille kanalid I ja IV olid omavahel

otsast ühendatud, et gaas võiks I kanalit pidi tagasi voolata. Mikrotoru oli otsapidi lühikese nelja kanaliga toru I kanalis. Mikrotorule kanti anood (plaatinapasta kiht), mis kuumutati kinni gaasipõletiga.

Katoodi ühendus väljub kanali I otsast. Anoodi ühendus liigub mööda kanalit II ning on keraamilise pastaga kinnitatud III kanalit ühendavale torule ning sealt ühendatud anoodiga.

I ja IV kanalis on tehtud läbi toru külgede augud ning toru külge on liimiga kinnitatud stutserid gaaside sisse laskmiseks. Hapnik liigub kanalis I ja vesinik liigub kanalis IV. Toru tagumises otsas on gaase juhtivad kanalid keraamilise pastaga kinni pandud.



Joonis 9. Mikrotoru asetus ja gaaside vool neljakanalilise toestava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toruga elemendis.

Ei ole mõõtkavas. 1) Plaatinatraat (ühendus katoodilt), 2) LSC õhuke kiht, 3) plaatina (anood), 4) plaatinatraat (ühendus anoodilt), 5) YSZ mikrotoru, 6) keraamiline pasta, 7) väikese läbimõõduga alumiiniumoksiidist toru.

#### 4.5.3 Kahekanalilise toestava $\text{Al}_2\text{O}_3$ toruga kütuseelement

Kahe kanaliga  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru ülemiselt kanalilt võeti otsa läheduses pealmine kiht piki toru mõne sentimeetri pikkuses maha. Läbi ülemise kanali põranda tehti laseriga auk alumisesse kanalis, et võimaldada vesinikul anoodile jõuda. Ülemisest kanalist aeti läbi plaatinatraat, mis juhiti tagasi toru teise otsa suunas toru pealt nii et katoodilt sai võtta kaks ühendust. Traat oli toru ülemisele pinnale kinnitatud plaatinapasta ja liimiga. Alumisest kanalist aeti läbi plaatinatraat, mis viidi tagasi toru teise otsa toru alt läbi alumise kanali põhja tehtud augu nagu on näidatud joonisel 11. Sel viisil on võimalik anoodilt võtta kaks ühendust. Traat on

kinnitatud toru alumisele pinale liimiga. Alumise kanali otsa kinnitati keraamilise pastaga väike  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru, mis hoiab anoodi ühendustraati paigal ning mille otsas on traadist moodustatud aas, kust saab võtta ühenduse anoodiga.

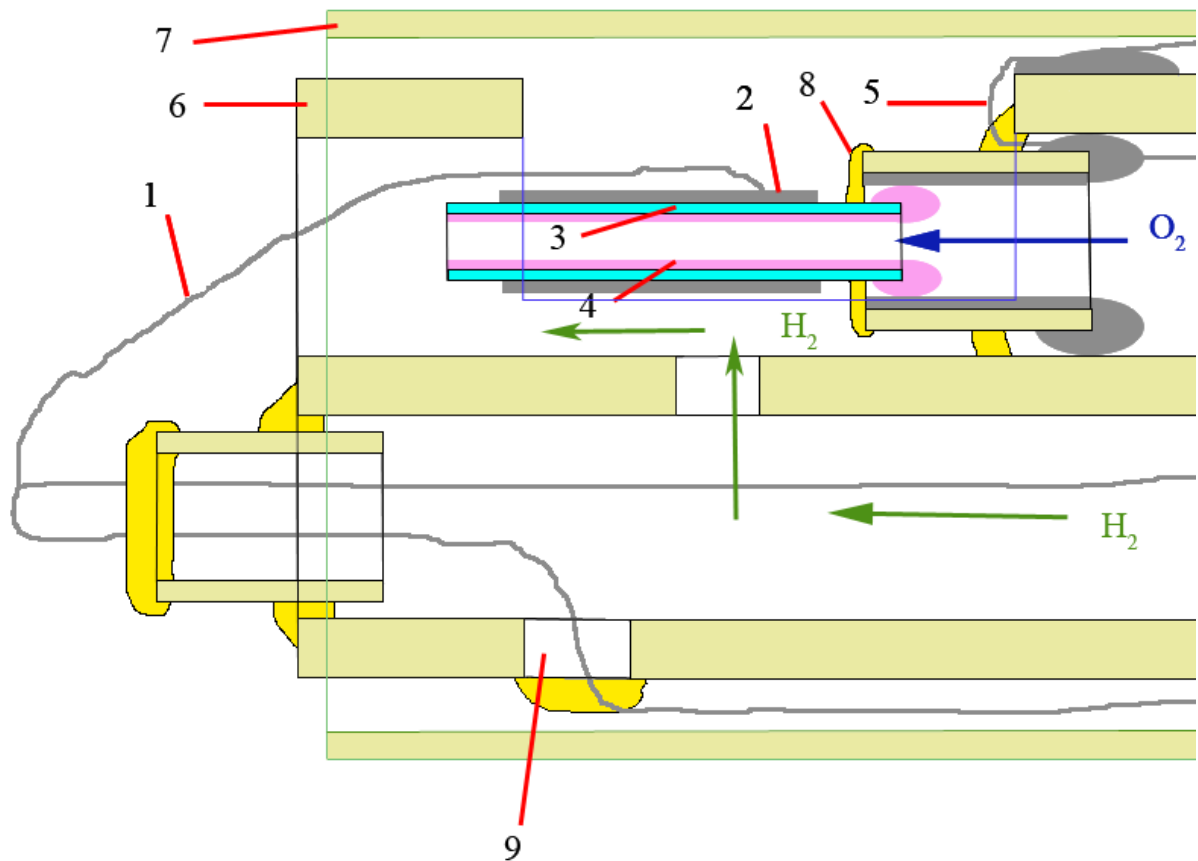


*Joonis 10. Pilt alumiiniumoksiidtorust, mille pealmise kanali kiht on eemaldatud. 1) Laseriga tehtud auk, 2) anoodi lisaiühenduse traat, 3) katoodi lisaiühenduse traat.*

Väikese  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru sisepinnale ja välispinnale ühte otsa kanti platinapasta. Toru teise otsa sisestati katoodmaterjaliga kaetud mikrotoru nii, et ühes otsas olev välispinnal olev katoodmaterjal oleks kontaktis alumiiniumoksiidtoru sisepinnal oleva platinakihi. Torud kinnitati keraamilise pastaga. Saadud detail sisestati kahekanalilise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru ülemisse kanalisse ning kinnitati keraamilise pastaga. Mikrotoru peale kanti platinapasta kiht (anood) ning ühendati platinatraadi jupi abil eelnevalt moodustatud aasaga alumise kanali otsas.

Kogu kasutatud keraamilise pasta kuumutamine toimus ühes etapis ning kasutati sama temperatuuriprogrammi nagu eelnevalt.

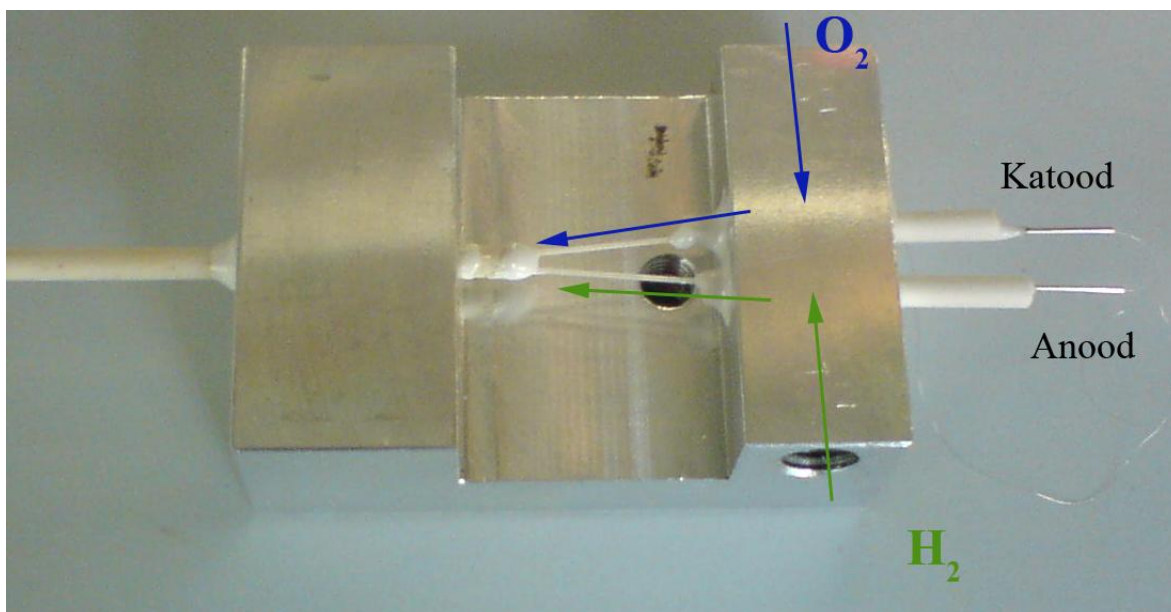




Joonis 11. Mikrotoru asetus kahekanalilise toetava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toruga elemendi ülemises kanalil. Elemendi ristlõige külgvaatest. Ei ole mõõtkavas. 1) Anoodi ühendused, millest üks läheb toru teise otsa mööda toru alumist pinda, 2) anood (plaatina), 3) YSZ mikrotoru, 4) katood (LSC kiht), 5) katoodi ühendused, millest tagasi mööda toru pinda minev traat on platinapastaga toru pinnale kinnitatud, 6) kahe kanaliga alumiiniumoksiidtoru sein, 7) elemendi otsa asetatud katva toru sein, 8) keraamiline pasta, 9) alumise kanali põhja tehtud auk, millest tuleb välja anoodi lisäühendus ning liigub tagasi toru teise otsa mööda toru alumist pinda; auk on suletud keraamilise pastaga. Õrn sinine joon näitab kui palju on ülemise kanali pealmist kihti eemaldatud.

Elemendi teine ots on kinnitatud metallraamile. Gaaside sisse laskmiseks on mõlemad kanalid ühendatud eraldi väiksemate  $\text{Al}_2\text{O}_3$  torudega, mis omakorda on ühendatud raamile kinnitatud lühikeste kahekanaliliste torudega (lühikestes torudes on kasutusel ainult üks kanal). Lühikestes kahe kanaliga torudes on kasutusel olevasse kanalisse sälgud sisse tehtud, et metallraamil olevasse auku saaks ühendada gaasivooliku ning gaas hakkaks läbi toru voolama. Kõik torudevahelised ning toru ja raami vahelised ühendused on kinnitatud liimiga.

Samas kanalis kus voolavad gaasid jooksevad ka elektroode ühendavad traadid. Pika toru ülemises kanalis voolab hapnik ning jookseb ühendustraata katoodiga. Alumises kanalis voolab vesinik ning ühenduse saab anoodilt. Toru otstes on kinnitatud süstlanõelad läbi mille platinatraat on suunatud. Süstlanõelte eesmärk on lihtsustada ühendamist katseseadmetega. Süstlanõela ots, millest platinatraat välja tuleb on kaetud platinapastaga, et tagada traadi ja nõela vahelist kontakti.



*Joonis 12. Elemendi kinnitus metallraamile, katoodi ja anoodi ühendused ja gaaside voolukanalid.*

## **5. Tulemused ja analüüs**

### **5.1 Ühekanalilise toetava $\text{Al}_2\text{O}_3$ toruga kütuseelement**

Elemendi skeem on väga lihtne ning ehitus kerge, sest detaile on väga vähe. Puuduseks on elektroodidelt ühenduse võtmise raskus, sest ühendavate traatide jaoks pole igaühele ettenähtud kanalit. Mitte ainult mikrotoru pind vaid ka elemendi pind kaeti platinaga, mis sattus kontakti keraamilise pastaga. Eelkatsetuste käigus selgus, et keraamiline pasta juhib kõrgetel temperatuuridel elektrit ning tekkis lühis.

### **5.2 Neljakanalilise toetava $\text{Al}_2\text{O}_3$ toruga kütuseelement**

Neljakanalilise toruga konfiguratsioonis parandati ühekanalilise ülesehituse puudusi. Elektroode ühendavate traatide kanalid viidi kompaktselt kokku ühte toetavasse struktuuri ning tagati olukord kus keraamiline pasta ei tekitanud elemendis lühist.

Elemendi skeem on parajalt keerukas ning detailide hulk on väga suur. Paljude üksteise sisse käivate torude ühendamise suurendab keraamilise pasta kasutamist. Keraamilise pasta kasutamine pikendab elemendi valmimisaega pika kuumutamise tõttu. Selle konfiguratsiooni puhul ei saanud kõiki keraamilise pasta ühendusi korraga kuumutada, (mikrotoru ja väikese  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru omavahelise ühendamise järgselt pidi seda kuumutama enne kui detail süsteemi külge kinnitada, sest detaili sisepinnale oli vaja kanda lisakogus katoodmaterjali ühenduse kindlustamiseks ning ilma kõvastunud keraamilise pastata seda teha ei saa.

Eelkatsetuste käigus selgus, et signaali mõõtmisel tekkisid mürad.

### **5.3 Kahekanalilise toetava $\text{Al}_2\text{O}_3$ toruga kütuseelement**

Neljakanalilise konfiguratsiooni puudustest likvideeriti mitmekordne vajadus keraamilist pastat kuumutada. Element peab ahjus käima vaid ühe korra. Keraamilise pasta kasutust vähendati asendades seda liimiga (torude omavahelised ühendused ja toru ning metallraami ühendused) või vajadusel platinapastaga (elektroodide ühenduste kinnitamine süstlanõela sisse). Element on kinnitatud stabiilse metallraami külge, erinevalt esimest ja teisest konfiguratsioonist. Metallraam käitub ka gaaside sissevoolu avana. Mõlemalt elektroodilt viidi kaks ühendust, et ühe ahelaga saaks mürad maha lahutada.

Kahekanalilise konfiguratsiooni puuduseks on detailide paljusus ja keeruline skeem. Aukude tegemiseks kanalite põhja on vaja laserit.

## 6. Kokkuvõte

Töö eesmärk, ehitada ja seada valmis katsetusteks mikrotubulaarse geomeetriaga kõrgtemperatuurne kütuseelement, täideti täies mahus. Valmistatud seadmed anti üle Keemia Instituudi füüsikalise ja elektrokeemia vanemteaduril dr. Gunnar Nurgale. Töö kirjandusliku ülevaate osas tutvustati mikrotubulaarse geomeetriaga kütuseelementide arengut ning näidati, et kirjanduses leiduvate väikseimate elementide lineaarmõõde on töös kasutatavate mikrotorude omast 10 korda suurem ning ristlõike pindala rohkem kui 200 korda suurem.

Kirjandusest selgusid ka senise tehnoloogia puudused, nagu elementide madal rõhutamatus ning suurematest mõõtmetest tulenev väiksem energeetiline efektiivsus, mida töös kasutatavate mikrotorude omaduste abil parandada saab. YSZ mikrotorud ei ole poorsed, mistõttu saab neile rakendada kõrget rõhku, mille tõttu suureneb ka torus oleva gaasi kontsentratsioon. Mikrotubulaarse geomeetria korral toru mõõtmete vähendamisel energeetiline efektiivsus kasvab.

Töö käigus valmistati kolme erineva konfiguratsiooniga kütuseelemendid: ühe, nelja ja kahe kanaliga toestava alumiiniumoksiidtoruga elemendid. Esimese variandi puuduseks oli kanalite puudumine elektroodidelt ühendust võtvate traatide üksteisest eraldamiseks ning detaile siduva materjali (keraamiline pasta) elektrijuhtivus, mis tekitas süsteemis lühise.

Viimasel, kahekanalilisel toestava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toruga elemendil, olid parimad omadused. Elektroodide ühendused (koos lisäühendustega) olid kõik eraldatud ning keraamilise pasta optimaalne kasutus võimaldas ahjus kuumutamisele kulutatud aja viia minimaalseks. Selles konfiguratsioonis on gaasivoolu kanalid ka süsteemi sees analoogselt neljakanalise konfiguratsiooniga.

## 7. Järeldused

Töö tulemustest järeldub, et:

- Elektroodkihtidega kaetud YSZ mikrotoru saab kinnitada toetava struktuuri külge ning elektroodidelt on võimalik võtta ühendused.
- Oleme valmistanud ja katsetamiseks valmis seadnud mikrotubulaarse geomeetriaga kõrgetemperatuurse tahkeoksiidse kütuseelemendi, mille mõõtmed jäävad sügavale mikroskaalasse.

Töö autor soovib tänada juhendajat dr. Tanel Tättet. Lisaks avaldab autor tänu doktorant Marko Pardile mikrotorude valmistamise eest ning Keemia Instituudi füüsikalise ja elektrokeemia vanemteadurile dr. Gunnar Nurgale elementide eelkatsetuste teostamise eest.

# **Construction and experimentation preparation of micro-tubular high temperature fuel cells**

Andreas Nölvak

## **8. Summary**

The aim of this work was to construct and ready yttria-stabilized-zirconia based micro-tubular high temperature solid oxide fuel cells, that would have true microscopic dimensions, for experimentation. In total, three different configurations were produced: one-, four- and two-channel alumina tube supported structures.

The first two configurations had shortcomings. One-channel configuration lacked internal channels through which electrode connecting wires could be separated. Also ceramic paste for attaching tubes to one another is a conductor at high temperatures and caused short-circuiting when it was covered with platinum to act as anode. Four-channel configuration had parts that needed to be attached using ceramic paste and heated separately from others, which lengthened the production time of the element considerably. It was also necessary to add another pair of connection to the electrodes to subtract noise from signal.

Third configuration addresses all these issues. It is compactly in one housing which is stabilized by a metalframe that also acts as a gas intake. Also ceramic paste is substituted with glue or platinum paste in attaching most details and thermal treatment to harden the little ceramic paste that is used takes up less amount of time than for previous configurations.



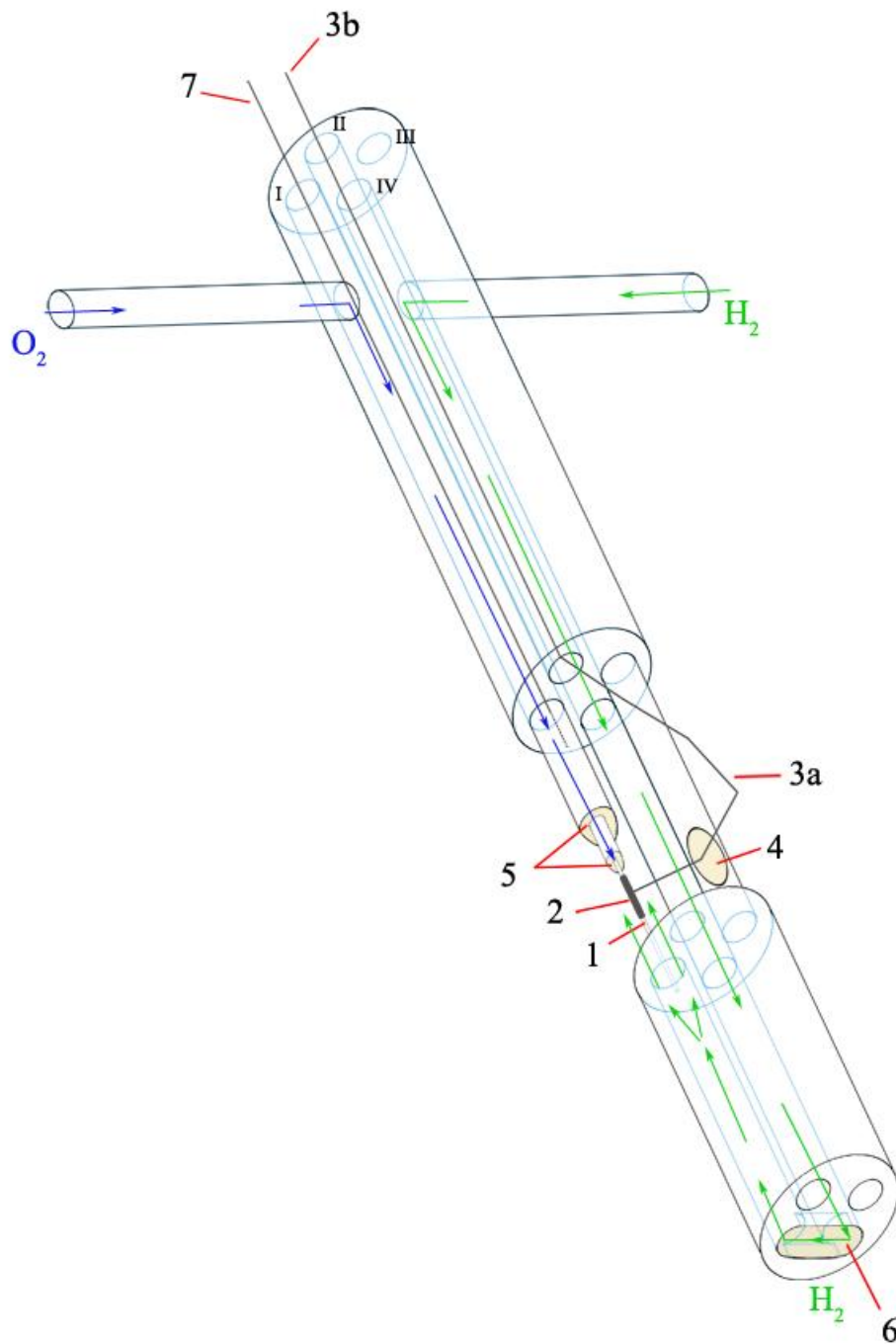
## 9. Kasutatud kirjandus

- [1] J.M. Andújar, F. Segura, „Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13, Issue 9, 2309-2322, (2009).
- [2] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, „Conversion and Storage of Electrochemical Energy,“ in *Modern Electrochemistry Volume 2B: Electrodeics in Chemistry, Engineering, Biology, and Environmental Science, Second Edition*, (Kluwer Academic Publishers, New York, 2004), pp. 1789-1888.
- [3] E. J. De Guire, Solid Oxide Fuel Cells, 2003. [Võrgumaterjal] <http://www.csa.com/discoveryguides/fuecel/overview.php>.
- [4] J. Weissbart, R. Ruka, "A Solid Electrolyte Fuel Cell," *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 109, No. 8, 723-726, (1962).
- [5] Nectar Power. [Võrgumaterjal] Lilliputian Systems, Inc. <http://www.nectarpower.com/>.
- [6] V. Lawlor, „Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities),“ *Journal of Power Sources* 240, 421-441, (2013).
- [7] M. Part, Magistritöö „Uudne metoodika metalloksiidsete mikrotorude sünteesiks ja saadud materjalide rakendustes olulised omadused“, Tartu, Tartu Ülikool, (2011).
- [8] EG&G Technical Services, Inc., „Technology overview,“ in *Fuel Cell Handbook (Seventh Edititon)*, (U.S. Department of Energy, Morgantown West Virginia, 2004), pp. (1-1)-(1-34).
- [9] M. Ehsani, Y. Gao, A. Emadi, „Fuel Cells,“ in *Modern Electric, Hybrid Electric and Fuel Cell Vehicles: Fundamentals, Theory, and Design, Second Edition*, (CRC Press, Boca Raton, Florida, 2010), pp. 433-458.
- [10] S. B. Schaevitz, Powering the Wireless World with MEMS, 2011. [Võrgumaterjal] Lilliputian Systems, Inc. <http://www.nectarpower.com/assets/Uploads/Powering-the-Wireless-World.pdf>.
- [11] Comparison of Fuel Cell Technologies. [Võrgumaterjal] U.S. Department of Energy. [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/fc\\_comparison\\_chart.pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/pdfs/fc_comparison_chart.pdf).

- [12] EG&G Technical Services, Inc., „Polymer Electrolyte Fuel Cells,“ in *Fuel Cell Handbook (Seventh Edititon)*, (U.S. Department of Energy, Morgantown West Virginia, 2004), pp. (3-1)-(3-25).
- [13] EG&G Technical Services, Inc., „Solid Oxide Fuel Cells,“ in *Fuel Cell Handbook (Seventh Edititon)*, (U.S. Department of Energy, Morgantown West Virginia, 2004), pp. (7-1)-(7-49).
- [14] S. C. Singhal, K. Kendall, „Cathodes,“ in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, (Elsevier, Oxford, 2004), pp. 119-148.
- [15] O. Yamamoto, „Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects,“ *Electrochimica Acta* Volume 45, Issues 15–16, 2423–2435, (2000).
- [16] K. S. Howe, G. J. Thompson, K. Kendall, „Micro-tubular solid oxide fuel cells and stacks,“ *Journal of Power Sources* Volume 196, Issue 4, 1677–1686, (2011).
- [17] J. Yang, H. Muroyama, T. Matsui, K. Eguchi „A comparative study on polarization behavior of (La,Sr)MnO<sub>3</sub> and (La,Sr)CoO<sub>3</sub> cathodes for solid oxide fuel cells,“ *International Journal of Hydrogen Energy* Volume 35, Issue 19, 10505–10512, (2010).
- [18] S. C. Singhal, K. Kendall, „Anodes,“ in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, (Elsevier, Oxford, 2004), pp. 149-172.
- [19] S. C. Singhal, K. Kendall, „Electrolytes,“ in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, (Elsevier, Oxford, 2004), pp. 83-118.
- [20] S. C. Singhal, K. Kendall, „Cell and Stack Designs,“ in *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, (Elsevier, Oxford, 2004), pp. 197-229.
- [21] Nectar Mobile Power System. [Võrgumaterjal] <http://www.brookstone.com/nectar-mobile-power-system>, viimati vaadatud 27.05.2013.
- [22] R. J. Kee, H. Zhu, A. M. Suresh, G. S. Jackson, „Solid Oxide Fuel Cells: Operating Principles, Current Challenges, and the Role of Syngas,“ *Combustion Science and Technology*, 180, 1207-1244, (2008).

## 10.Lisad

### Lisa 1



Joonis 13. Neljakanalilise toestava  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toruga elemendi skeem. 1) YSZ mikrotoru, 2) anood (plaatina), 3) (a) platinatraat (ühendus anoodilt), mis väljub (b) kanalist II, 4) keraamiline pasta plaatina traadi fikseerimiseks, 5) keraamiline pasta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  toru ja mikrotoru kinnitamiseks, 6) vesinikuvoolu kanal, mis on otsast keraamilise pastaga kinni pandud, 7) platinatraat (ühendus katoodilt).

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Andreas Nõlvak

(sünnikuupäev: 28.02.1991)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Mikrotubulaarse geomeetriaga kõrgetemperatuursete kütuseelementide ehitamine ja katsetusteks valmis seadmine,

mille juhendaja on Tanel Tätte,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **28.05.2013**