

Marcin Jasiński, Krzysztof Ziewiec, Mirosława Wojciechowska

Pomiary termowizyjne stałotlenkowego ogniwa paliwowego

Wprowadzenie

Rozwojowi cywilizacyjnemu człowieka nieodłącznie towarzyszy rosnące zapotrzebowanie na użyteczne formy energii takie jak energia elektryczna, mechaniczna oraz ciepło. Przewiduje się, że do 2030 roku światowe zapotrzebowanie na energię zwiększy się o ok. 35% (BP Energy Outlook 2013: 1). Część tego zapotrzebowania musi być pokryta z tzw. odnawialnych źródeł energii. Innym sposobem zaradczym jest wdrożenie metod znacznie bardziej efektywnych od tradycyjnych wytwarzających energię elektryczną z dostępnych paliw. Do takich metod zaliczyć można przede wszystkim produkcję energii elektrycznej przy użyciu ogniw paliwowych. Tlenkowe ogniwa paliwowe (SOFC) są obiecującymi urządzeniami do produkcji energii elektrycznej i ciepła w układach skojarzonych (CHP – cogenerate heat and power) (Alanne 2006: 2, Atkinson 2004: 3, Calise 2006: 4). Ogniwa paliwowe cechują się wieloma zaletami w porównaniu z konwencjonalnymi metodami wytwarzania energii elektrycznej i ciepłej (stacjonarne elektrownie, elektrociepłownie oraz silniki spalinowe zasilane pierwotnymi paliwami zawierającymi węgiel), takimi jak dużo wyższa sprawność elektryczna, bardzo niska emisja gazów cieplarnianych. Ponadto, praca ogniw zachodzi bez jakiegokolwiek hałasu.

Jednym z poważniejszych problemów stosowania ogniw paliwowych jest użycie do ich budowy materiałów, zachowujących swe właściwości chemiczne, strukturalne, elektryczne i termomechaniczne przez dłuższy czas w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia. Kompleksowe podejście do tych problemów możliwe jest przy zastosowaniu elektrochemicznych metod badawczych takich jak spektroskopia impedancyjna lub woltamperometria (Bebelis 2002: 5, Bieberle 2001: 6). Jednakże, metody te nie są w stanie zidentyfikować lokalnych, chemicznych procesów przebiegających *in situ* na ogniwie. Dla odpowiedniej kontroli pracy ogniwa możliwe jest umieszczenie w jego pobliżu urządzenia mierzącego temperaturę (termopara). Umożliwia to wykonanie mapy temperatur pojedynczego ogniwa lub zestawu takich ogniw (stosu ogniw paliwowych) (Kim 2006: 7). Umieszczenie termopary blisko powierzchni ogniwa może prowadzić jednak do jego penetracji, deterioracji, a wreszcie do jego zniszczenia. Adzic (Adzic 1997: 8) wspólnie z innymi autorami zastosował płaską termoparę do pomiarów temperatury w ogniwach

typu SOFC i umieścić ją w odległości ok. 5 μ m nad powierzchnią ogniwa. Jednakże zmierzone temperatury różniły się znacznie od temperatury powierzchni elektrody. Termografia średniej podczerwieni jest metodą, która umożliwia obserwację powierzchni elektrody ogniwa i wykonanie jej temperaturowej charakterystyki, dostarczając dużo bardziej szczegółowych informacji dotyczących procesów przebiegających na powierzchni pracującego ogniwa niż wykorzystanie punktowego pomiaru temperatury za pomocą termopary. Metoda badań wykorzystująca promieniowanie podczerwone została użyta w ogniwach typu PEM (polymer electrolyte membrane) do pomiarów gęstości prądu, wpływu nasycenia paliwa parą wodną czy rodzajem paliwa (Hakenjos 2004: 9; Wang 2006: 10). Także ostatnie badania ogniw typu SOFC potwierdzają potencjał metody termowizyjnej do badań niewielkich (kilkanaście milimetrów średnicy) ogniw (Pomfret 2010: 11; Pomfret 2013: 12). Jednocześnie Brett (Brett 2007: 13) wraz z współautorami wskazuje potrzebę badania ogniw paliwowych SOFC większych niż dotychczasowe, ze względu na małą rozdzielczość zmian temperatury podczas pracy ogniwa paliwowego.

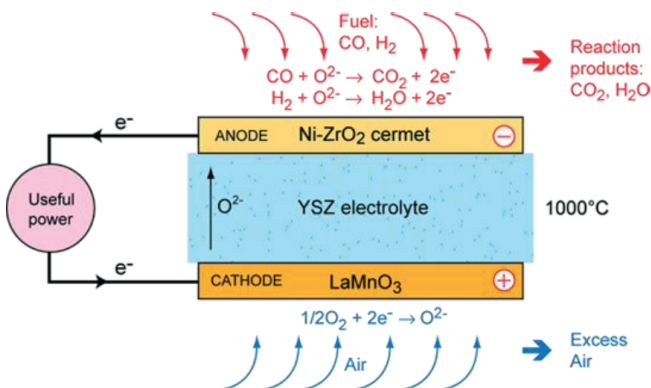
W prezentowanej pracy zawarto oryginalne wyniki badań pełnowymiarowego ogniwa paliwowego typu SOFC. Badania przeprowadzono przy użyciu metody termowizyjnej. Wykonano profil i rozkład temperatury powierzchni anodowej ogniwa nieobciążonego oraz podczas pracy. Wykonano charakterystykę prądowo-napięciową badanego ogniwa.

Zasada działania ogniwa paliwowego typu SOFC

Ogniwami paliwowymi nazywamy elektrochemiczne układy prądotwórcze, które zasilane są w sposób ciągły substratami reakcji elektrodowych, przy równoczesnym ciągłym odprowadzaniu produktów tych reakcji. Substratami reakcji są przede wszystkim gazy, a w niektórych przypadkach także ciecze. W ogniwach tych zachodzą złożone procesy elektrochemiczne spowodowane katalitycznym utlenianiem paliwa (wodoru lub węglowodorów) na anodzie i redukcja tlenu na katodzie. Produktami procesów elektrochemicznych są: energia elektryczna, ciepło i woda, a w przypadku użycia węglowodorów także dwutlenek węgla (rys. 1). W ogniwach paliwowych zachodzi więc spalanie paliwa i zamiana energii chemicznej na energię elektryczną. Obie elektrody (katoda i anoda) i elektrolit są wykonane z materiałów ceramicznych, ponieważ wysoka temperatura robocza uniemożliwia stosowanie tańszych metali. Anoda zawiera nikiel dla lepszego przewodzenia elektronów i katalizowania utleniania paliwa.

Sprawność ogniwa oraz przebieg procesów elektrodowych zależy przede wszystkim od materiałów, z jakich wykonane są elektrody, a także od rodzaju użytego elektrolitu. Sprawność ogniw paliwowych określona jest trzema czynnikami:

- szybkością procesów elektrodowych,
- oporem wewnętrznym ogniwa,
- szybkością transportu reagentów i produktów zarówno w elektrolicie, jak i fazy gazowej.



Rys. 1. Schemat ogniwa typu SOFC (Doitpoms: 14)

Pomiary termowizyjne

Termografia w podczerwieni polega na rejestrowaniu elektronicznymi przyrządami optycznymi temperatur powierzchni mierzonego obiektu, przez pomiary jego promieniowania. Intensywność rejestrowanego przez kamerę termograficzną promieniowania zależy głównie od promieniowania emitowanego przez obiekt, ale poprawne przeprowadzenie pomiaru termowizyjnego wymaga również określenia między innymi emisyjności obserwowanego obiektu i temperatury odbitej. Najistotniejszym zagadnieniem związanym z pomiarami termowizyjnymi jest jednoznaczne powiązanie emitowanej przez obiekt energii z jego temperaturą (emisja energii jest funkcją emisyjności danego obiektu). Obok emisyjności, konieczne jest określenie także innych parametrów takich jak odległość kamery od badanego obiektu, warunki środowiska np. wilgotność względna i temperatura otoczenia.

Metodyka badań

Do badań termowizyjnych użyto komercyjnych ogniw paliwowych typu SOFC (fi 100 mm) o składzie badanej warstwy anodowej NiO/YSZ 50 proc. wag. Ogniwo zostało wklejone w rurę ceramiczną i umieszczone w piecu rurowym, tak aby znajdowało się w centralnej części pieca w strefie stabilizowanej temperatury. Ogniwo SOFC było zwrócone stroną anodową w kierunku obiektywu kamery termowizyjnej FLIR. Na powierzchnię ogniwa naniesiono metalowe elektrody prądowe: siatka platynowa po stronie katodowej oraz siatka niklowa po stronie anodowej. Pomiaru emisyjności dokonano w atmosferze Ar o przepływie 1000 sccm w temperaturach od 280 do 800°C. Ogniwo zostało odizolowane od kamery za pomocą okna ze szkła kwarcowego (zakres przepuszczalności promieniowania: 0,15–3,3 μm , transmisyjność: 0,97). W takim układzie wykonano pomiary emisyjności metodą kalorymetryczną. Do pomiarów użyto termopary typu K w płaszczu stalowym umieszczonej centralnie w środku ogniwa paliwowego w wywierconym otworze. Termopara była w kontakcie z ogniwem, a odczytu temperatury dokonywano ręcznie, zapisując wielkości temperatury ze wskazań multimetru.

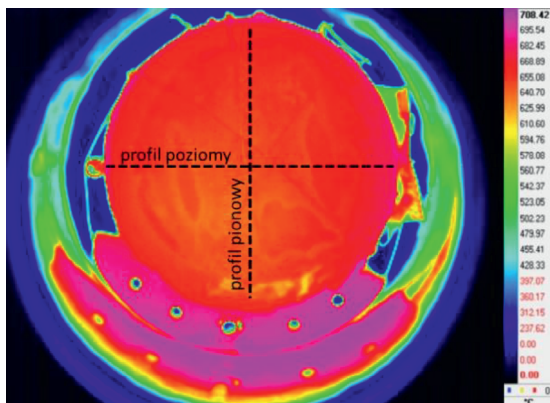
Obliczeń emisyjności dokonano, porównując temperaturę wskazaną przez kamerę termowizyjną z temperaturą termopary, zakładając, że ogniwo SOFC ma taką samą temperaturę jak termopara. Dlatego pomimo wyraźnej różnicy emisyjności termopary i ogniwa, dopasowano emisyjność ogniwa do temperatury termopary. Po ustaleniu wielkości emisyjności dla temp. 700°C przeprowadzono obserwację pracującego ogniwa za pomocą promieniowania podczerwonego. W zastosowanym układzie, który był taki sam jak w przypadku określania emisyjności, zmieniła się atmosfera gazowa. Pomiarów dokonano przy przepływie 1000 sccm (cm^3/min) 5% H_2/Ar po stronie anodowej oraz powietrza syntetycznego po stronie katodowej. Pomiary prądowo-napięciowe zostały wykonane przy użyciu regulowanego obciążenia prądowego-napięciowego do testowania ogniw.

Wyniki i dyskusja

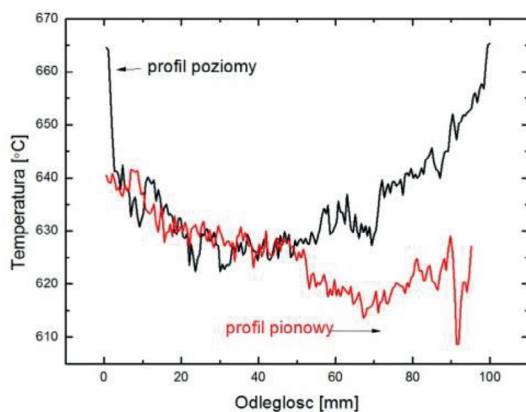
W procesie wyznaczania emisyjności wykazano, że emisyjność powierzchni anodowej ogniwa maleje wraz ze wzrostem temperatury, co jest charakterystyczne dla materiałów ceramicznych. W temperaturze pracy ogniwa tj. 600–800°C emisyjność zmienia się w zakresie 0,66–0,481. W niższych temperaturach nie było możliwe dopasowanie emisyjności do temperatury ze względu na stan nieustalony, w wyniku zbyt dużych gradientów temperatury w rozgrzewającym się piecu. Rozgrzewające się ogniwo pochłaniało duże ilości ciepła, dlatego emisyjność wyniosła 1, co jest wartością emisyjności ciała doskonale czarnego. Ogniwo paliwowe ma wysoką pojemność cieplną, która zależy głównie od ciepła właściwego i gęstości materiału. Pojemność cieplna rośnie wraz ze wzrostem temperatury (dla ZrO_2). Jednakże w niskich temperaturach nawet stosunkowo niska pojemność cieplna mogła spowodować niewystarczającą emisję ciepła z ogniwa. Dalsze badania przeprowadzono w temperaturze 700°C, dla której emisyjność wynosiła 0,6. Metoda kalorymetryczna określenia emisyjności wydaje się dużo bardziej wiarygodną metodą, niż ta, którą zaproponowali inni autorzy (Montanini 2016: 15), ponieważ pozwala na dokładniejsze wyznaczenie emisyjności w różnych temperaturach, w stabilnych warunkach temperatury, oraz eliminują wpływ atmosfery zewnętrznej na pomiar.

Na rysunku 3 przedstawiono profile rozkładu temperatury w temp. 700°C. Profile zostały naniesione wzdłuż linii pokazanych na rysunku 2. Widoczny jest nierównomierny rozkład temperatur zarówno w osi x, jak i y. Dla horyzontalnego rozkładu temperatury, profil temperatury jest symetryczny, a różnica pomiędzy środkiem, a skrajnymi powierzchniami ogniwa wynosi ok. 40°C. Tak znaczna różnica w temperaturze powierzchni ogniwa jest związana z dużą średnicą ogniwa i rury, w której znajduje się ogniwo. Temperaturowy profil pionowy jest niesymetryczny. Powierzchnie ogniwa położone wyżej mają wyższe temperatury niż te poniżej. Różnica temperatury między skrajnymi powierzchniami wynosi ok. 30°C. Jest to wynik procesu konwekcji ciepła w komorze ogniwa.

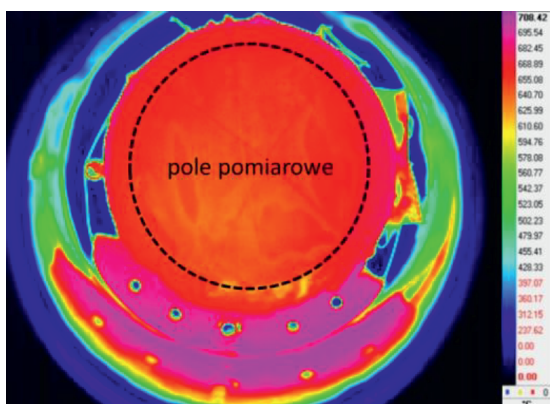
Obecne wyniki rozkładu temperatury są podobne do tych, które przedstawił Pomfret (Pomfret 2013: 12) w swojej pracy. Wyniki rozkładu temperatur wzdłuż profili poziomych u Pomfreta mają podobny charakter, a mniejsze różnice w gradiencie temperatur wynikają z małych rozmiarów jego ogniwa (fi 25 mm).



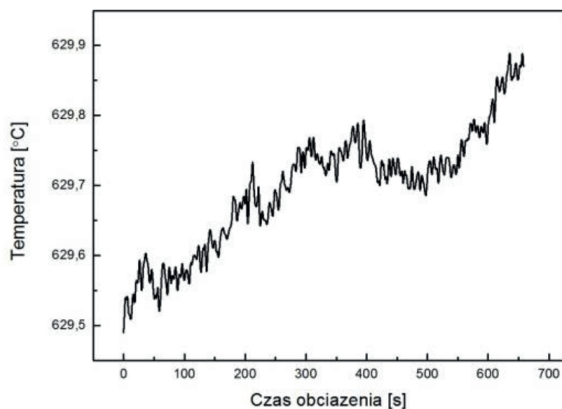
Rys. 2. Termogram SOFC w temp. 700°C. Na rysunku zaznaczono linie poziomą i pionową oznaczające profile pomiaru temperatury.



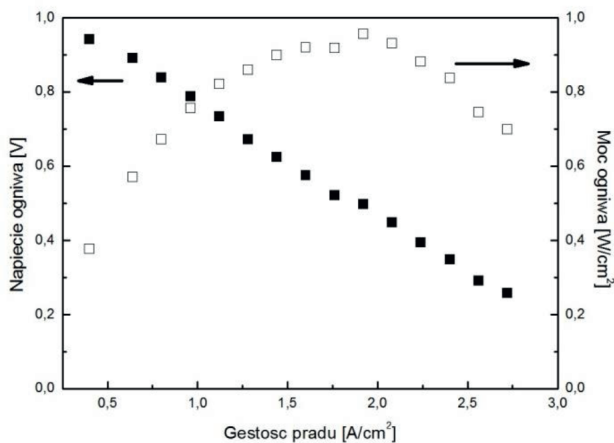
Rys. 3. Profile (poziomy i pionowy) wzdłuż których była zapisywana temperatura



Rys. 4. Termogram SOFC w temp. 700°C. Na rysunku zaznaczono linię przerywaną oznaczającą pole pomiaru temperatury



Rys. 5. Wykres przedstawia zmianę temperatury powierzchni ogniwa w czasie pod wpływem polaryzacji



Rys. 6. Charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa SOFC w temp. 700°C przy przepływie 5% H₂ w Ar

Wpływ obciążenia ogniwa na temperaturę jego powierzchni został przedstawiony na rysunku 5. Na rysunku 6 przedstawiono wykres zmiany napięcia od 0,97 V do 0 V i towarzyszący temu wzrost natężenia został skorelowany ze zmianami temperatury pola pomiarowego zaznaczonego linią przerywaną na rysunku 4. Krzywa została zarejestrowana podczas obciążania ogniwa SOFC podczas pracy w temp. 700°C. Wraz ze wzrostem natężenia prądu rośnie temperatura powierzchni ogniwa i zmienia się o ok. 0,4°C w zakresie od 629,5 do 629,9°C. Jak powszechnie wiadomo, napięcie układu otwartego ogniwa (E^0 , lub OCV) jest najwyższym napięciem jakie może być osiągnięte przez ogniwo paliwowe w określonych warunkach. Jednakże rzeczywista wielkość tego napięcia jest niższa. Czynniki wpływające nieodwracalnie na zmniejszenie napięcia nazywane są polaryzacją (lub też nadpotencjałem, nadnapięciem). Można wyróżnić polaryzację:

- aktywacyjną η_{akt} (anody i katody),
- omową η_{om} ,
- stężeniową η_{st} (anody i katody).

Uwzględniając te czynniki, rzeczywiste napięcie ogniwa paliwowego przyjmuje postać (Tomczyk 2007: 16):

$$E = E^0 - \eta_{akt,a} - \eta_{akt,k} - \eta_{om} - \eta_{st,a} - \eta_{st,k}$$

Polaryzacja aktywacyjna wywiera znaczny wpływ głównie na ogniwa o małej szybkości wymiany ładunku. Zmniejszenie strat spowodowanych polaryzacją aktywacyjną może być dokonane poprzez modyfikację materiału lub też warunków procesu, zwiększających prąd wymiany.

Polaryzacja omowa $\eta_{om} = iR$ powiązana jest z rezystancją materiału, z jakiego wykonane są zarówno elektrody, jak i elektrolit. Zależy też od temperatury oraz geometrii stosu ogniw. Straty te można przykładowo zredukować, zwiększając przewodnictwo jonowe elektrolitu.

Polaryzacja stężeniowa występuje przy wysokich obciążeniach ogniwa. Jej przyczyną mogą być straty reagentów i/lub substratów spowodowane np. ich rozpuszczaniem się, dyfuzją lub reakcjami chemicznymi w elektrolicie czy też na elektrodach (Tomczyk 2007: 16).

Podczas gdy prąd płynie z ogniwa, napięcie ogniwa spada w wyniku takich procesów, jak wewnętrzna rezystancja ogniwa, czy straty związane z potencjałem. Spadki te są powszechne dla wszystkich rodzajów ogniw i nie mogą zostać wyeliminowane, jednakże temperatura, ciśnienie i przepływ gazu oraz charakterystyka materiału mają na nie wpływ.

Wzrost temperatury podczas polaryzacji ogniwa został spowodowany przez efekt samonagrzewania ogniwa (self-heating effect) wywołany przez reakcje elektrochemiczne i przepływ prądu (Esquirol 2004: 17; Brett 2003: 13). Temperatura odgrywa tutaj znaczącą rolę, powodując zmniejszenie efektów polaryzacji wraz z jej wzrostem. Jak wiadomo, podczas pracy ogniwo wytwarza także ciepło, którego ilość może być wyrażona wzorem:

$$Q = (-\Delta H)_{electr} * R_{elect} - P_{SOFC}$$

gdzie P_{SOFC} ($W \cdot m^{-2}$) jest gęstością mocy odniesioną do jednostki powierzchni, $(\Delta H)_{elect}$ ($J \cdot mol^{-1}$) to zmiana entalpii zachodzącej reakcji, R_{elect} ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$) to tempo reakcji. Jest to różnica pomiędzy entalpią egzotermicznej elektrochemicznej reakcji, a gęstością płynącego z ogniwa prądu.

Podsumowanie

SOFC są najbardziej wydajnymi urządzeniami, jakie zostały dotąd wynalezione, a które mogą przekształcić energię chemiczną w energię elektryczną. Metoda termowizyjna umożliwi analizę powierzchni ogniwa paliwowego typu SOFC i procesów na niej zachodzących. Gradient temperatur wzdłuż elektrody lub jej komponentów może wskazywać na zmianę jej właściwości lub zmiany składu chemicznego.

Zmiany temperatur mogą również wskazywać niepoprawne działanie anody – co predestynuje metodę termograficzną jako potencjalne narzędzie diagnostyczne do badania ogniów paliwowych. Trzeba pamiętać, że termografia w podczerwieni umożliwia pomiar powierzchni ogniwa. Ta technika badawcza nie dostarcza informacji na temat rozkładu temperatury wewnątrz ogniwa, ze względu na stosunkowo dużą (1000 μm) grubość anody.

Podziękowanie

Niniejsza praca była finansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2013/11/N/ST8/00834.

Bibliografia

- BP Energy Outlook 2013.
- Alanne K., Saari A., Ugursal V.I., Good J., 2006. *The financial viability of an SOFC cogeneration system in single-family dwellings*. Journal Power Sources, 158, 403–416.
- Atkinson A., Burnett S., Gorte R.J., Irvine J.T.S., McEvoy A.J., Mogensen M., Singhal S.C., Vohs J., 2004. *Advanced anodes for high-temperature fuel cells*. Nature Materials, 3, 17–27.
- Calise F, Plombo A., Vanoli L., 2006. *Design and partial load exergy analysis of hybrid SOFC–GT power plant*. Journal Power Sources, 158, 225.
- Bebelis S., Neophytides S., 2002. *AC impedance study of Ni-YSZ cermet anodes in methane-fuelled internal reforming YSZ fuel cells*. Solid State Ionics, 152/153, 447–453.
- Bieberle A., Meier L.P., Gauckler L.J., 2001. *The Electrochemistry of Ni Pattern Anodes Used as Solid Oxide Fuel Cell Model Electrodes*. Journal of Electrochemical Society, 148, A646–A656.
- Kim D., Lee J., Lim T.H., Oh I-H., Ha H.Y., 2006. *Operational characteristics of a 50 W DMFC stack*. Journal Power Sources, 155, 203–212.
- Adzic M., Heitor M.V., Santos D., 1997. *Design of dedicated instrumentation for temperature distribution measurements in solid oxide fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry, 27, 1355–1361.
- Hakenjos A., Guenter H., Wittstadt U., Hebling C., 2004. *A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding*. Journal Power Sources, 131, 213–216.
- Wang M., Guo H., Ma C., 2006. *Temperature distribution on the MEA surface of a PEMFC with serpentine channel flow bed*. Journal Power Sources, 157, 181–187.
- Pomfret M.B., Steinhurst D.A., Kidwell D.A., Owrutsky J.C., 2010. *Thermal imaging of solid oxide fuel cell anode processes*. Journal Power Sources, 195, 257–262.
- Pomfret M.B., Steinhurst D.A., Owrutsky J.C., 2013. *Ni/YSZ solid oxide fuel cell anodes operating on humidified ethanol fuel feeds: An optical study*. Journal Power Sources, 233, 331–340.
- Brett D.J.L., Aguiar P., Clague R., Marquis A.J., Schottl S., Simpson R., Brandon N.P., 2007. *Application of infrared thermal imaging to the study of pellet solid oxide fuel cells*. Journal Power Sources, 166, 112–119.

<https://www.doitpoms.ac.uk>

- Montanini R., Quattrocchi A., Piccolo S.A., Amato A., Trocino S., Zignani S.C., Lo Faro M., Squadrino G., 2016. *Real-time thermal imaging of solid oxide fuel cell cathode activity in working condition*. Applied Optics, 55, 25.
- Tomczyk P., 2007. *Podstawy termodynamiczne ogniw paliwowych*. Biuletyn Polskiego Stowarzyszenia Wodoru i Ogniw Paliwowych, 2, 41.
- Esquirol A, Brandon N.P., Kilner J.A., Mogensen M., 2004. *Electrochemical Characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs*. Journal of Electrochemical Society, 151, A1847–A1855.
- Simpson, and N.P. Brandon, 2007. *Application of infrared thermal imaging to the study of pellet solid oxide fuel cells*. Journal Power Sources 166, 112–119.

Thermovision measurements of a solid oxide fuel cell

Abstract

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are promising devices for the production of electricity and heat in combined systems (CHP – cogeneration heat and power), both mobile and stationary. These cells require high operating temperatures (> 600°C) so that the thermally activated diffusion of oxygen ions and the transport of electric charge take place. One of the most serious problems with the use of fuel cells is the selection of materials that retain their chemical, structural, electrical and thermo-mechanical properties for a long time under conditions of high temperature and pressure. In order to meet these requirements, fuel combustion processes should be investigated and analyzed under various operating conditions of the cell. A comprehensive understanding of these processes is possible using electrochemical research methods such as impedance spectroscopy, voltammetry, and temperature measurement using a thermocouple. However, these methods are not able to identify local processes in situ at the cell. Mid-infrared thermography is a method that allows observation of the surface of electrodes and its temperature characteristics providing much more detailed information about the processes running on the working cell. In the presented article, the high-resolution thermal imaging camera was used to analyze the surface of the SOFC anode – a commercial cermet composed of ZrO₂ – Y₂O₃ – Ni (YSZ-Ni) by observing temperature changes at the surface of anode.

Key words: infrared thermal imaging, SOFC, solid oxide fuel cell, measurement techniques

Marcin Jasiński
Krzysztof Ziewiec
Mirosława Wojciechowska
Institute of Technology
Pedagogical University of Cracow
ul. Podchorążych 2
30-084 Kraków