

Kemian tekniikan koulutusohjelma

Manu Tenhunen

Kiinteäoksidipolttokennon nanostrukturointi
Kandidaatintyö 27.08.2014

Tekijä Manu Tenhunen

Työn nimi Kiinteäoksidipolttokennon nanostrukturointi

Koulutusohjelma Kemian tekniikka

Pääaine Kemia

Pääaineen koodi KE3001

Vastuupettaja Gunilla Fabricius

Työn ohjaaja(t) Esko Ahvenniemi

Päivämäärä 27.08.2014

Sivumäärä 35

Kieli Suomi

Tiivistelmä

Kandidaatintyön aiheena on kiinteäoksidipolttokennojen nanostrukturointi. Työssä otin selvää erilaisista nanostrukturointimenetelmistä sekä nanostrukturoinnin hyödyllisyydestä kiinteäoksidipolttokennojen osalta referoimalla tutkimustuloksia viimeisen 15 vuoden ajalta.

Kandidaatintyössä päästin hyvin selkeään lopputulokseen: Nanostrukturointi kasvattaa kiinteäoksidipolttokennon osien reaktiivista pinta-alaa ja tämä pinta-ala kasvu nostaa kiinteäoksidi-polttokennojen tehokkuutta. Muutaman tutkimustuloksen perusteella pinta-alan kaksinkertaistuminen korreloi tehotiheyden puolitoistakertaistumista.

Nanostrukturoimalla voidaan myös laskea kiinteäoksidipolttokennon käyttölämpötilaa huomattavasti. Parhaimmillaan uusilla materiaaleilla ja useita eri nanostrukturointimenetelmiä käytettäessä päästään alhaisilla käyttölämpötiloilla, 400 - 600 °C, samoihin tehotiheyksiin kuin perinteisillä materiaaleilla ja ilman nanostrukturointia 800 - 1000 °C:een käyttölämpötilassa.

Nanostrukturointia voi siis pitää hyvänä tapana kasvattaa kiinteäoksidipolttokennon tehokkuutta tai laskea sen käyttölämpötilaa. Aihetta pitää kuitenkin tutkia lisää, jotta pystytään kehittämään kestävämpiä, halvempia sekä entistäkin tehokkaampia nanostrukturointimenetelmiä.

Avainsanat polttokenno, kiinteäoksidipolttokenno, nanostrukturointi

Sisällysluettelo

1. Johdanto.....	1
2. Polttokennot.....	2
2.1. Polttokennotyytit.....	4
2.2. Kiinteäoksidipolttokenno	5
2.2.1. Materiaalit	7
2.2.2. Käyttö.....	9
3. Nanostrukturointi.....	10
4. Nanostrukturointi kiinteäoksidipolttokennoissa	14
4.1. Anodin nanostrukturointi	15
4.2. Katodin nanostrukturointi	20
4.3. Elektrolyytin nanostrukturointi	25
6. Yhteenveto	26
7. Lähteet	28

1 Johdanto

Ensimmäiset polttokennot keksittiin 1840-luvun alussa, mutta polttokennon ensimmäinen kaupallinen käyttö oli vasta 1960-luvulla NASA:n avaruushjelmassa, jossa PEM-polttokennoa käytettiin ensimmäisellä miehitetyllä avaruuslennolla. Myöhemmin NASA käytti alkalipolttokennoa Apollo-lennoilla ja satelliiteissa. Vaikka avaruushjelma lisäsi polttokennojen tutkimusta, ei tapahtunut isoja läpimurtoja ja polttokennotutkimus jäi 70- ja 80-luvun jälkeen taka-alalle. Ilmastomuutoksen, hiilidioksidipäästöjen vähentämisen ja raakaöljyn loppumisen huolen myötä polttokennotutkimus on saanut osakseen suurempaa huomiota ja huomattavaa kehitystäkin on tapahtunut. Polttokennot toimivat esimerkiksi parhaimmassa tapauksessa vedestä elektrolyysin avulla saatavalla vedyllä, ovat päästöttömiä, hiljaisia ja energiatehokkaita. [1], [2]

Polttokennoja teholtaan muutamasta watista useisiin kilowatteihin saa jo kuka tahansa tilattua internetin kautta kotiinsa. Lisäksi useat yritykset kauppaavat jopa megawattikokoisia laitoksia. Polttokennoja on jo käytössä esimerkiksi haja-asutusalueiden sähkön- ja lämmöntuotannossa sekä trukeissa. Useat maat jakavat tukia polttokennojen käytöstä ja ovat lisänneet polttokennot valtiollisiin energiatavoitteisiin. [3]

Suomessakin on polttokennoja käytössä; Esimerkiksi VTT:llä on käynnissä pilottitutkimus Kemiran kanssa, jossa polttokennot käyttävät natriumkloraatin tuotannossa syntyvää vetyä ja tuottavat sähköä laitokselle [4]. Polttokennot kiinnostavat ulkomaisia suuryrityksiäkin: esimerkiksi Microsoft on tutkinut polttokennojen asentamista suoraan datakeskuksien palvelinkaappeihin [5] ja Toyota on julkistanut alkavansa myymään polttokennokäyttöistä henkilöautoa vuoden 2015 aikana [6]. Polttokennot ovat kuitenkin vielä niin harvinaisia, että kotitalouksista ei löydy polttokennoja. Ongelmina ovat polttokennotyyppistä riippuen massatuotannon kalleus, kennojen korkeat käyttölämpötilat, korroosion kesto tai polttokennojen valmistamisen vaatimat harvinaiset materiaalit [7].

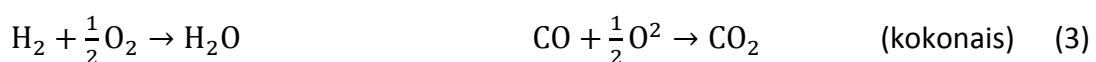
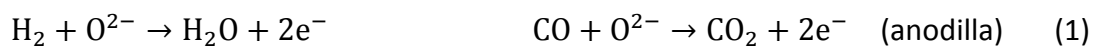
Polttokennojen materiaaleja on kehitetty jo pitkään ja niitä on myös ohennettu äärimmilleen tehosuhteen sekä edellä mainittujen ongelmien korjaamiseksi. Seuraava kehitysaskel on nanostrukturointi, joka kasvattaa kennon pinta-alaa sekä huokoisuutta ja ratkaisee joitain edellä mainittuja ongelmia. Tämä kandidityö käsittelee kiinteäoksidipolttokennon elektrodien ja elektrolyytin nanostrukturointia.

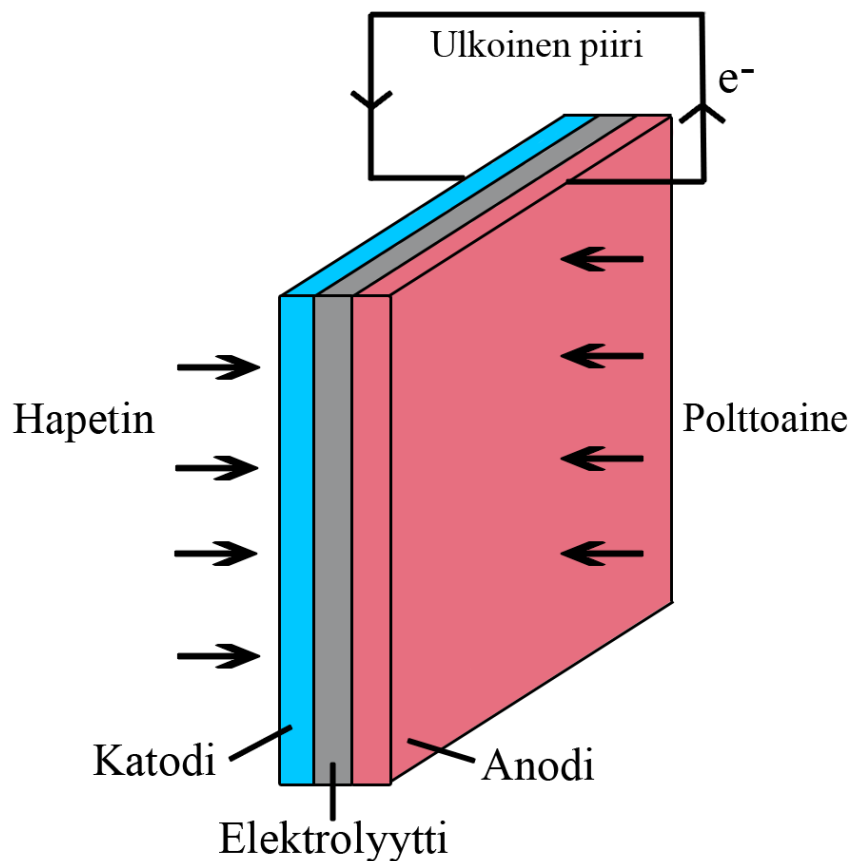
2 Polttokennot

Polttokennoja on useita erilaisia, mutta yhteisenä piirteenä kaikille polttokennoille on, että ne tuottavat vedystä ja hapestä sähkökemiallisen prosessin kautta sähköä. Polttokennoa voi samankaltaisen toimintaperiaatteen perusteella hyvin verrata akkuun, joka vaatii ulkoisen polttoainesyötön, tai käyttötarkoituksensa perusteella sähkögeneraattoriin, jolla on huomattavasti parempi hyötysuhde kuin perinteisellä polttomoottorilla.

Polttokenno (kuva 1) koostuu anodista, katodista sekä elektrolyytistä. Kennoon syötettävä polttoaine hapettuu anodilla ja syötettävä hapetin pelkistyy katodilla. Reaktiosta syntyneet happi-ionit kulkeutuvat elektrolyytin läpi anodille ja reaktiossa syntyneet elektronit siirtyvät ulkoista piiriä pitkin anodilta katodille luoden piiriin tasavirran. Polttokennot toimivat lähtökohtaisesti puhtaalla vedyllä, mutta vety voidaan myös irrottaa hiilivedyistä tai metallihydrideistä joko sisäisellä tai ulkoisella reformerilla, jolloin polttoaineeksi sopivat esimerkiksi metaani, etanoli ja maakaasu. Koska polttoaineena on yleensä vety ja hapettimena ilma tai happi, polttokennosta syntyy sähkökemiallisen prosessin päätteeksi vettä. [1]

Kiinteäoksidipolttokennossa tapahtuvat reaktiot käytettäessä vetyä tai reformoituja hiilivetyjä polttoaineena ovat [8]:





Kuva 1. Polttokennon rakenne.

Polttokennoilla päästään normaalisti noin 40 – 60 % hyötysuhteeseen, mutta käyttämällä kennon tuottama hukkalämpö hyödyksi (vedyn kanssa polttokennon kokonaisreaktion entalpia on -285,7 kJ/mol), nousee hyötysuhde jopa 90 %:iin. Polttokennon tehoa rajoittaa happimolekyylin hajoamisen hitaus, joten kennoissa yleensä joko käytetään kalliita katalyyttejä kuten platinaa tai kennon käyttölämpötila on todella korkea. Reaktiota nopeutetaan myös kasvattamalla polttokennon osien pinta-alaa, koska se kasvattaa reaktiopinta-alaa ja nopeuttaa sitä kautta reaktiota. Yksittäisen kennon antama jännite on vain noin 0,7 V rasiuksen alla, joten kennoja liitetään yhteen ja kasataan pinoiksi (*stack*).

2.1 Polttokennotyypit

Polttokennoja voidaan luokitella esimerkiksi niiden käyttölämpötilan ja polttoaineen perusteella, mutta yleensä polttokennot jaetaan eri polttokennotyyppeihin elektrolyyttimateriaalin perusteella. Yleisimmät polttokennotyypit ovat protoninvaihtokalvopolttokenno (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC), alkalipolttokenno (*Alkaline Fuel Cell*, AFC), fosforihappopolttokenno (*Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC), sulakarbonaattipolttokenno (*Molten Carbonate Fuel Cell*, MCFC) sekä kiinteäoksidipolttokenno (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC). Lisäksi on useita muita polttokennotyyppejä kuten esimerkiksi metalli-ilmapolttokennoja ja bio-polttokennoja. [1]

Kaikille polttokennotyypeille on yhteistä sama kemiallinen reaktio, korkea hyötysuhde ja skaalaus moniin erikokoisiin kennopinoihin ja tehoihin. Polttokennotyyppien muita eroavaisuuksia sekä ominaisuuksia käsitellään taulukossa 1.

Taulukko 1. Yleisimpien polttokennotyyppien vertailua.

Kenno	Elektrolyytti	Lämpötila (°C)	Käyttö	Ongelmat
PEMFC	Polymeeri	30 - 100	Kannettavat sovellukset Sähkölaitokset Autot	Kallis platina katalyyttinä Membranin pitää olla kostea Herkkä hiilidioksidille
AFC	Kaliumhydroksidi	50 - 200	Avaruus ja sotateknologia	Herkkä hiilidioksidille Kallis
PAFC	Fosforihappo	150 - 220	Sähkölaitokset	Platina katalyyttinä Iso koko Pieni teho Nestemäinen fosforihappo
MCFC	Sula karbonaatti	noin 650	Sähkölaitokset	Korkea lämpötila Korrosoituu nopeasti
SOFC	Keraami	600 - 1000	Teollisuus, sähkölaitokset	Korkea lämpötila

2.2 Kiinteäoksidipolttokenno

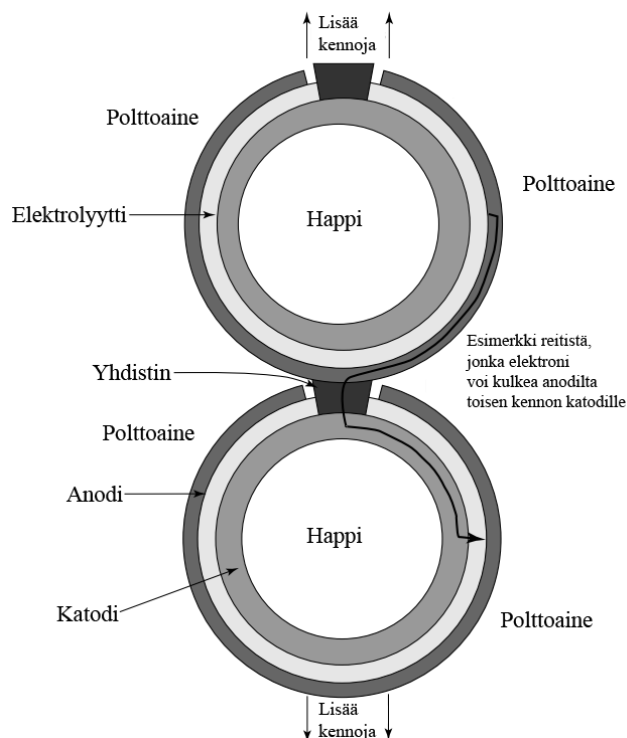
Ensimmäinen kiinteäoksidipolttokenno (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC) kehitettiin vuonna 1939. Se koostui ZrO_2 -elektrolyytistä, Fe_3O_4 -katodista ja hiilianodista. 1960-luvulla myönnettiin ensimmäinen patentti kiinteän elektrolyytin polttokennolle [9], jonka pohjalta luotiin myös ensimmäinen putkimallinen kiinteäoksidipolttokenno (*Tubular SOFC*). Samoihin aikoihin tapahtui suurta kehitystä kiinteäoksidipolttokennon materiaaleissa, kun keksittiin esimerkiksi nikkelistä ja zirkoniumoksidista tehty anodi sekä LaMnO_3 -katodi. Monia näistä materiaaleista on käytössä vielä tänä päivänäkin hieman paranneltuina versioina. 1970-luvusta eteenpäin kehitettiin erilaisia tapoja luoda polttokennon osia ja materiaaleja, mikä paransi huomattavasti kennon ominaisuuksia ja minkä avulla pystyttiin luomaan ensimmäiset satojen kilowattien kiinteäoksidipolttokennot. [10]

Kiinteäoksidipolttokennon hyötyjä ovat huomattavasti suurempi hyötysuhde kuin polttomoottoreilla, se on erittäin ympäristöystävällinen, hiljainen ja ei esimerkiksi tärise. Kun normaalin polttomoottorin hyötysuhde jää noin 20 – 30 prosenttiin, SOFC:lla pääsee jopa noin 90 prosentin hyötysuhteeseen käyttämällä sähkökemiallisen reaktion tuottaman lämpöenergian hyödyksi. SOFC ei tuota yhtään hiilidioksidia puhtaan vedyn ollessa polttoaineena ja hiilivetyjä käytettäessä hiilidioksidia syntyy suhteessa tehoon paljon vähemmän verrattuna polttomoottoriin. Korkean käyttölämpötilansa, 500 – 1000 °C, ansiosta kiinteäoksidipolttokenno ei tuota juuri ollenkaan esimerkiksi typpiyhdisteitä, ja päästöjä voidaan vielä entisestään vähentää esimerkiksi rikinpoistajalla. SOFC:n suurimmat hyödyt verrattuna muihin polttokennoiniin ovat korkean lämpötilan vauhdittama hapen pelkistyminen, joka ei alhaisissa lämpötiloissa toimivien polttokennojen tapaan vaadi kalliita katalyyttejä toimiakseen, ja täysin kiinteä elektrolyytti, jonka ansiosta kiinteäoksidipolttokennoa voi pitää missä asennossa tahansa. [1], [2]

SOFC koostuu samoista osista kuin muutkin polttokennot: katodista, anodista sekä elektrolyytistä. Katodin tehtävänä on katalysoida happimolekyylin pelkistyminen ja se on yleensä joko oksidi tai keraami yleisimmän materiaalin ollessa strontiumilla dopattu lantaanimanganaatti (LSM). Anodi katalysoi polttoaineen hapettumista ja

yleensä on zirkoniumoksidista sekä nikkelistä koostuvaa keraamista metallia (*cermet*). Elektrolyytti johtaa pelkistyneet happiatomit katodilta anodille samalla toimien eristeenä elektroneille ja koostuu yleensä zirkoniumoksidista, johon on lisätty pieni määrä yttriumoksidia (yttrium-stabiloitu zirkoniumoksidi, YSZ). Lisäksi on vielä kennojen potentiaalit yhteen liittävä yhdistin (*interconnect*). [11], [12]

SOFC:n etuna on myös, että sen voi kasata perinteisen planaarisin, eli tasomaisen, konfiguraation lisäksi putkimaisen muotoisena, kuva 2. Putkimaisen SOFC:n etuna on helpompi ja halvempi rakenne: Toinen kaasusta, polttoaine tai hapetin, voi virrata putken sisällä ja toinen ulkopuolella, jolloin ei tarvita tasomuotoisen polttokennon vaatimia hankalia kaasun läpivientejä kennokasan väleihin. Kennojen yhdistäminen toisiinsa onnistuu myös halvemmillä materiaaleilla, koska putkimaisessa rakenteessa se tapahtuu pelkistävissä olosuhteissa. Toisaalta putkimaisella rakenteella ei päästä yleensä yhtä hyvään suorituskyykyyn kuin tasomaisella geometrialla, koska tasomaiseen kennopinoon jää huomattavasti vähemmän hukkatilaa kuin putkien väliin. Tosin mikrokokoisilla putkimaisilla polttokennoilla voidaan päästä parempaan teho-painosuhteeseen kuin planaarisella pinoamisella. [1], [2]



Kuva 2. Putkimallisen kiinteäoksidipolttokennopinon rakenne. [1]

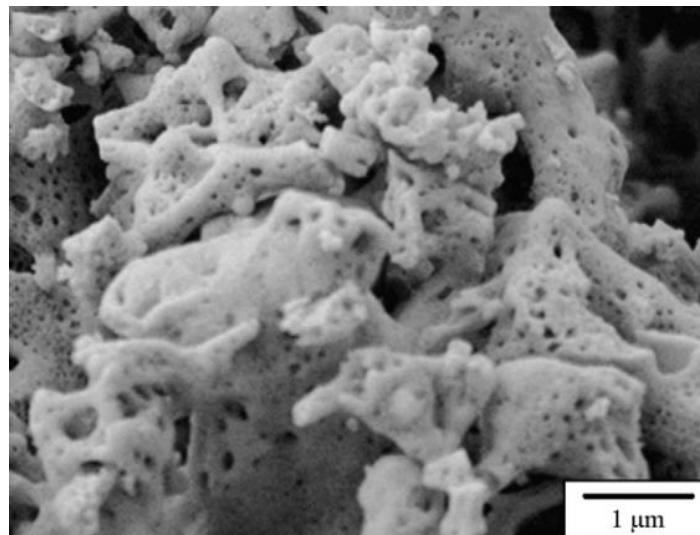
2.2.1 Materiaalit

Kiinteäoksidi-polttokennon materiaalien pitää kestää vaativia olosuhteita. Ensinnäkin niiden pitää kestää sekä korkea käyttölämpötila että usein vielä korkeampaa lämpötilaa kennoa valmistettaessa. Lämpötilavaihteluiden takia on myös tärkeitä, että materiaaleilla on yhtenäinen lämpölaajenemiskerroin, ettei kenno halkea esimerkiksi jäähtyessä. SOFC:n materiaalit eivät saa reagoida eivätkä sekoittua keskenään sekä niiden on kestävä kullekin kennon osalle ominaisia kemiallisia olosuhteita: katodin pitää kestää hapettavia olosuhteita, anodin pelkistäviä ja yhdistimen sekä hapettavia että pelkistäviä olosuhteita. Vielä vaikeammaksi materiaalikehityksen tekee se, että materiaalien pitäisi olla mahdollisimman edullisia valmistaa sekä pitkäkestoisia käytössä. [13]

Elektrolyyttimateriaaleista kehitys lähti liikkeelle yttrium-stabiloidusta zirkoniumoksidista, joka on vieläkin yleisimmin käytetty materiaali sen kestävyys- ja koska se sopii hyvin yhteen muiden yleisten kiinteäoksidi-polttokennomateriaalien kanssa. Sen huonoin puoli on korkea yli 700 celsiusasteen käyttölämpötila, joten käyttölämpötilan laskemiseksi tutkitaan korvaavia vaihtoehtoja materiaalille. Yksinä korvaavina vaihtoehtoina pidetään magnesium-dopattua lantaanigallaattia ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, LSGM) ja samarium- tai gadoliniumdopattua ceriumia (SDC, GDC), joilla molemmilla voidaan käyttölämpötilaa laskea noin 550 °C:seen. LSGM:n ongelmana on sen reaktiivisuus yleisen anodimateriaalin nikkelin kanssa. Dopattu cerium olisi Jacobsonin mukaan parhaiten happi-ioneja johtava materiaali alhaisessa lämpötilassa Sm_2O_3 - tai Gd_2O_3 -dopatun vismuttioksidin lisäksi, mutta molempien materiaalien ongelmana on huono kennon kemiallisten olosuhteiden kesto [8]. Lisäksi on kehitelty muitakin elektrolyyttimateriaaleja kuten esimerkiksi happivajaita perovskittejä, $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ (LAMOX) ja $\text{Sm}_{0,075}\text{Nd}_{0,075}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_{2-\delta}$ (SNDc). [8], [12], [14]

Kiinteäoksidi-polttokennon elektrodeista katodia on tutkittu huomattavasti enemmän, koska sen aiheuttama hapen pelkistyminen happi-ioneiksi on yleensä rajoittavana tekijänä kennon kemiallisissa reaktioissa. Hyvän kestävyytensä, johtamisominaisuuksien sekä yhteensopivuuden yleisten LSGM, CGO ja YSZ -

elektrolyyttimateriaalien kanssa strontiumilla dopattu lantaanimanganaatti (LSM) on yleisin katodimateriaali, kuva 3. LSM:ää on tästä johtuen myös paranneltu monilla tavoilla: esimerkiksi on huomattavasti pienennetty materiaalien aiheuttamaa resistanssia lisäämällä YSZ:ä tai GDC:ta LSM:n joukkoon. Tutkimuskohteena on pääasiassa kolme eri rakennetta: perovskiittirakenne, K_2NiF_4 :n rakenne sekä järjestäytynyt tuplaperovskiitti -rakenne. Esimerkiksi YSZ-elektrolyytin kanssa toimivaksi katodimateriaaliksi on tutkittu Sr-, Al- ja Ni-dopattua lantaaniferriittiperovskiittiä ja CGO-elektrolyytin kanssa alhaisessa lämpötilassa toimivaan polttokennoon on tutkittu kobolttipohjaisia perovskiittejä kuten $Sm_xSr_{1-x}CoO_3$ (SSC). [8], [12]



Kuva 3. Mikroskooppikuva puhtaasta LSM-katodista [15].

SOFC:n anodin metalliksi on tutkittu muun muassa nikkeliä, kobolttia, platinaa, rautaa, mangaania ja ruteniumia, joista nikkelin on havaittu parhaiten katalysoivan vetykaasun pelkistymistä [16]. Nikkelillä on kuitenkin huomattavasti YSZ-elektrolyytistä poikkeava lämpölaajenemiskerroin, joten nikkelin joukkoon lisätään YSZ:a, joka samalla myös kasvattaa TPB-alueiden kokoa. Ni-YSZ -anodi on muuten ominaisuuksiltaan loistava, mutta alle 600 °C:ssa se ei enää pelkistä vetykaasua ja käytettäessä hiilivetyjä polttoaineena se voi korrosoitua nopeasti, joten sitä on paranneltu esimerkiksi lisäämällä titaania tai kuparia seokseen nikkelin lisäksi tai vaihtamalla YSZ CGO:hon tai muuhun elektrolyyttimateriaalin. Kokonaan muitakin

anodimateriaaleja on tutkittu: esimerkiksi titaniittejä kuten $\text{Mg}_{0,3}\text{Nb}_{0,1}\text{Ti}_{2,6}\text{O}_5$, cerium- ja lantaanikromiittipohjaisia materiaaleja kuten Sr-dopattu LaCrO_3 sekä lukuisia muitakin yhdisteitä. Sinkkielektrodeja on viime aikoina tutkittu lisääntyvissä määrin; Abbasin ja Razan mukaan $\text{Ba}_{0,05}\text{Cu}_{0,25}\text{Fe}_{0,10}\text{Zn}_{0,60}\text{O}$ olisi nykyhetkellä, 2014, parhaita anodimateriaaleja 400 – 550 °C-asteessa toimiville kiinteäoksidipolttokennoille [17]. [8], [16]

2.2.2 Käyttö

Kiinteäoksidipolttokennot ovat olleet eniten käytössä sähköä ja lämpöä tuottavina laitoksina (*Combined Heat and Power*, CHP-laitos), koska näissä korkea käyttölämpötila sekä hidas käynnistyminen ei haittaa ja hiilivetyjen käyttö polttoaineena on suureksi eduksi. Esimerkiksi Siemens Westinghouse testasi Alankomaissa kahden vuoden ajan sadan kilowatin SOFC-kennopinoa, joka käytti polttoaineenaan rikistä puhdistettua maakaasua; Se tuotti 108 kilowatin edestä vaihtovirtasähköä sähköverkkoon 47 % hyötysuhteella sekä 85 kilowatin edestä lämmintä vettä paikalliseen kaukolämpöverkostoon. Kyseinen CHP-laitos sisälsi 1152 putkimallista 2.2 cm halkaisijaltaan ja 150 cm pitkää yksittäistä kennoa. Useat eri tahot ovat myös onnistuneesti testanneet pienempiä noin 1 – 25 kilowatin planaarisia kiinteäoksidipolttokennoja asuinkäyttöön, ongelmaksi muodostui kuitenkin sarjatuotannon hinta. [18]

Tehokkaampia CHP-laitoksia on saatu aikaan yhdistämällä kiinteäoksidipolttokennoon kaasuturbiini. Yhdistelmä toimii niin, että SOFC:n ylimääräinen käyttämätön kaasu kulkeutuu kaasuturbiinille poltettavaksi synnyttäen vielä enemmän energiaa. Tämä SOFC/kaasuturbiini -yhdistelmä soveltuu lähinnä isoihin megawattikoon laitoksiin, jotta kaasua on tarpeeksi turbiinille poltettavaksi. Vastaavaa yhdistelmää on sovellettu esimerkiksi laivoihin, joiden moottorit vaativat isoa tehoa ja pitkä käynnistysaika ei haittaa [19]. [20]

Kiinteäoksidipolttokennoja on kehitetty muuhunkin käyttöön. Esimerkiksi sotilaallista käyttöä varten on kehitetty pieniä noin 20 watin SOFC-kennoja, jotka painavat alle kilon ja tuottavat 12 voltista vaihtovirtaa kuten esimerkiksi muuntajat, ja hieman

isompia noin 500 watin SOFC-kennoja, jotka painavat 7 kiloa ja tuottavat 28 voltista sähköä. Molemmat SOFC:t toimivat kerosiinityyppisellä polttoaineella ja ovat kooltaan pieniä ja helposti liikutettavia. Armeijan käyttöön on suunniteltu myös noin viiden kilowatin kiinteäoksidipolttokennoja, joita käytettäisiin esimerkiksi erilaisissa ajoneuvoissa tuottamassa virtaa oheislaitteille kuten ilmastoinnille ja radiolle ynnä muille sähkölaitteille. Vastaavat polttokennot soveltuvat hyvin myös siviilikäyttöön: esimerkiksi rekka-autoihin, kylmäautoihin ja muihin ajoneuvoihin, joita käytetään pitkillä matkoilla ja joissa tarvitaan sähköä ajamisen ulkopuolella. [18], [20]

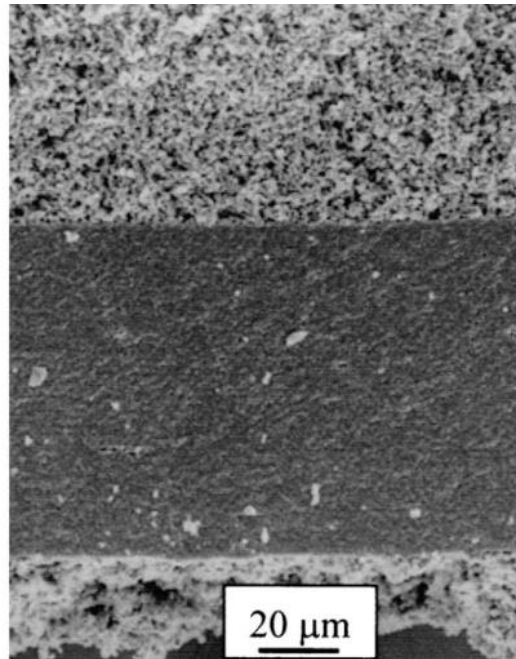
3 Nanostrukturointi

Kiinteäoksidipolttokennojen kehitys on edennyt uusien materiaalien kehityksestä käyttölämpötilan laskemiseksi sekä tehon lisäämiseksi parempiin valmistustekniikoihin ja sitä kautta materiaalien ohentamiseen. Kun fyysiset rajat ovet tulleet materiaalien ohentamisessa vastaan, on kehitetty muita tapoja parantaa kennojen suorituskykyä. Yksi ratkaisu on nanostrukturointi, joka tarkoittaa aineen rakenteen suunnittelua nanotasolla. Nanostrukturoinnin ideana on pääasiassa kasvattaa elektrodien huokoisuutta (kuva 4) sekä pinta-alaa (kuva 5), jotka parantavat kaasujen kulkeutumista kennossa että reaktionopeutta reaktiivisen pinta-alan kasvaessa. Nanostrukturointia on myös ohuiden nanokokoisten kerrosten luonti, joilla voidaan esimerkiksi luoda katodin ja elektrolyytin väliin ohut tehoa nostava kerros tai suojata muita materiaaleja kulumiselta [21]. Reaktiivisen pinta-alan kasvattamisesta puhutaan yleensä kolmifaasirajapinnan (TPB, *Triple Phase Boundary*) kasvattamisena, koska TPB:n koko vaikuttaa merkittävästi polttokennon kemiallisten reaktioiden nopeuteen, etenkin kun materiaaleina ovat LSM-katodi ja YSZ-elektrolyytti. Elektrodin huokoisuus on oleellista reaktion nopeudelle, kun kaasujen paineet ovat pieniä. [22], [23]

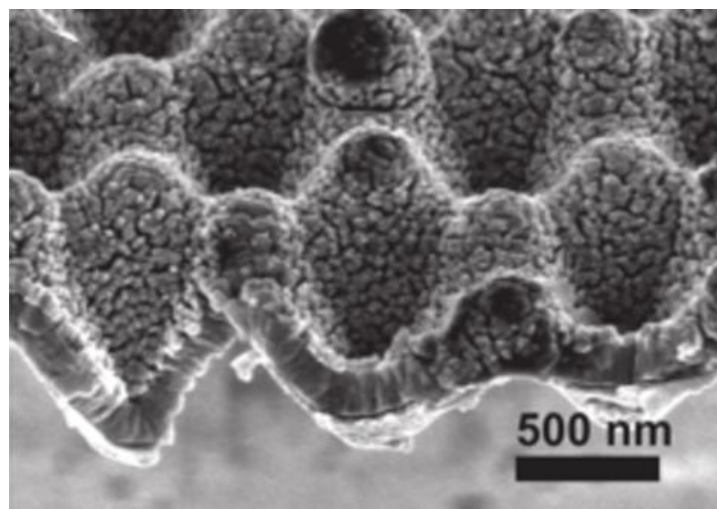
Katodi

Elektrolyytti

Anodi



Kuva 4. Tyypillinen kiinteäoksidipolttokenno huokoisilla elektrolyyteillä sekä rakennetta tukevalla paksulla YSZ-elektrolyytillä [16].

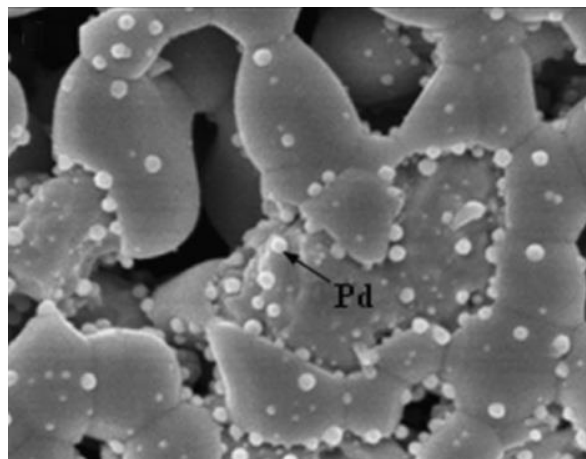


Kuva 5. Nanostukturoitua platinapintaa [14].

TPB:ssä eli kolmifaasirajapinnassa kohtaavat elektrolyytti, happi ja elektrodi, joten siinä kohtaa ajatellaan tapahtuvan suurin osa hapen pelkistymisreaktiosta: esimerkiksi yleinen LSM-katodimateriaali johtaa huonosti ioneja etenkin alhaisissa lämpötiloissa, joten kennon kokonaisreaktio etenee nopeimmin, kun se tapahtuu lähellä elektrolyyttiä eli TPB:ssä. Näin ollen kasvattamalla eri materiaalien

kohtaamisrajapintaa voidaan nopeuttaa kiinteäoksidipolttokennon tehoa rajoittavan reaktion nopeutta ja parantaa kennon suorituskykyä tai alentaa sen käyttölämpötilaa. Esimerkiksi vain muuttamalla TPB-pisteiden tiheys mikromittakaavasta (10^{-6}) nanomittakaavaan (10^{-9}) kasvaa TPB-pisteiden tiheys 10^9 -kertaiseksi [24]. Vaikka hapen pelkistymistä on tutkittu jo useita kymmeniä vuosia, ei vieläkään olla varmoja pelkistymisen kaikista vaiheista eikä siitä, mikä vaiheista olisi rajoittava. Tiedetään kuitenkin, että elektronien ja ionien johtavuus polttokennoissa kasvaa moninkertaiseksi, kun mennään partikkelikoossa mikromittakaavasta nanomittakaavaan, eli kasvatetaan TPB:n pinta-alaa [25]. [26]

On lukuisia eri menetelmiä, joilla polttokennomateriaaleja nanostrukturoidaan. Käytetyin nanostrukturointimenetelmä on täyttötekniikka (*infiltration*), jossa huokoiseen elektrodiin tai elektrolyyttiin luodaan nanopartikkeleista koostuva pinnoite kasvattaen huomattavasti TPB:n pinta-alaa, kuva 6. Tämä tapahtuu lisäämällä sulan metallin joukkoon haluttua nanopartikkelimateriaalia ja kaatamalla sula metalliseos huokoisen materiaalin sisään. Metalliseoksen jäähtyttyä se sulatetaan uudelleen ja poistetaan huokoisesta materiaalista, jolloin huokoisen materiaalin pintaan on muodostunut nanopartikkelikerros. Tekniikan ongelmana on esimerkiksi sulan metallin saanti kaikkiin huokoisen materiaalin huukoihin, vaikka käytettäisiin vakuumia ja useita täyttökertoja. [12]

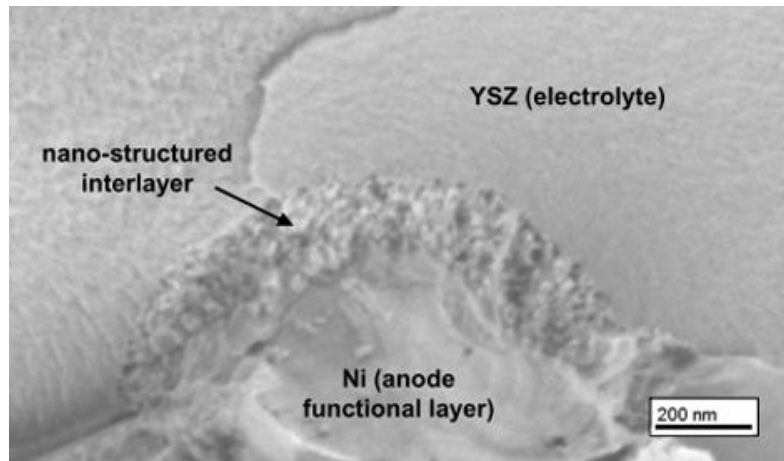


Kuva 6. Platinapartikkeleilla pinnoitettu LSCM/YSZ -anodi.

Samankaltaisia nanostrukturointimenetelmiä ovat erilaiset plasmaan perustuvat tekniikat. Samoin kuin täyttötekniikassa, ideana on luoda nanopartikkelikerros valmiin polttokennon osan pintaan ja kasvattaa sen avulla TPB:tä. Pinnoite voidaan luoda usealla erilaisella tekniikalla: Se voidaan esimerkiksi luoda suihkuttamalla plasmasoihduun nanopartikkeleita sisältävää liuosta, josta plasman ja lämpötilan vaikutuksesta neste haihtuu, nanopartikkelit sulavat tai varautuvat ja iskeytyvät kohdemateriaaliin. Nanopartikkelit voivat myös syntyä vasta plasmasoihdussa, kun siihen suihkutetut aineet kohtaavat ja reagoivat keskenään. [25], [27]

On muitakin nanostrukturointimenetelmiä erilaisten pinnoitustekniikoiden lisäksi. Näistä yleisimpiä ovat polttokennomateriaalien valmistusvaiheessa tapahtuvat nanostrukturointitekniikat, joita ovat esimerkiksi sintraus ja ALD (*Atomic Layer Deposition*). Sintrauksessa lähtöaineet, tai jopa koko kenno, lämmitetään hieman sulamispistettä alempaan lämpötilaan, jolloin yksittäiset partikkelit eivät sula mutta liittyvät kuitenkin yhteen muodostaen huokoista materiaalia [17]. ALD:llä voidaan luoda atomaarisen ohuita kalvoja, joilla voidaan pinnoittaa valmiiksi nanostrukturoitua polttokennon osaa parantaen esimerkiksi sen kestävyyttä tai ALD:llä luotu kalvo voi itsessään olla nanostrukturoitu, jos se esimerkiksi luodaan nanolitografialla (*Nanosphere Lithography*, NSL) tehdyn muotin päälle, jolloin tekniikalla saadaan luotua valmiiksi nanostrukturoitu ja todella ohut polttokennon osa [28], [29].

Jopa valmista polttokennoa voi nanostrukturoida käänteisen sähkövirran avulla (*Reverse Current Treatment*, RCT). RCT:ssä päinvastoin polttokennon normaalia käyttötapaa, jossa polttokenno tuottaa sähkövirtaa, kennoon johdetaan sähkövirtaa. Suuri sähkövirta aiheuttaa polttokennon kuumenemistä ja voimakasta pelkistymistä anodin puolella, joka muovaa kennon anodipuolen liitoskohdan elektrolyytin kanssa rosoiseksi ja huokoiseksi kasvattaen TPB:n pinta-alaa, kuva 7. [30]



Kuva 7. RCT-menetelmällä nanostrukturoitu liitoskohta [31].

Nanoteknologian kehityksen myötä on myös mahdollista valmistaa polttokennon osia käyttäen nanoputkia, joka tarkoittaa todella suurta huokoisuutta sekä suurta TPB:tä. Valmistus on vielä hankalaa ja kallista sarjatuotantoa varten, mutta laboratoriotutkimuksia varten on luotu nanoputkista koostuneita polttokennoja ja tutkitaan parempia menetelmiä nanoputkien luontiin. [32]

4 Nanostrukturointi kiinteäoksidipolttokennoissa

Jo vuonna 1997 julkaistussa kiinteäoksidipolttokennojen elektrodien huokoisuutta teoreettisesti tutkineessa tutkimuksessa todettiin, että varauksensiirron resistanssi pienenee elektrodin ohentuesssa ja että mahdollisimman hienojakoisella struktuurilla päästään alhaisempaan resistanssin minimiin sekä minimikohta saavutetaan paksummalla elektrolyytillä [33].

Kiinteäoksidipolttokennon tehokkuutta yleensä mitataan yksinkertaisesti tehona per senttimetri (W/cm^2), mutta nanostrukturointia tutkittaessa käytetään myös esimerkiksi sähkönjohtavuutta sekä resistanssia, koska nämä voidaan mitata yksittäiselle polttokennon osalle. Nanostrukturoinnin avulla voi myös laskea kennon lämpötilaa pitäen samalla esimerkiksi tehon per senttimetri samana kuin korkeammassa lämpötilassa. Kiinteäoksidipolttokennon nanostrukturoinnissa on

tärkeätä tehon lisäyksen lisäksi nanostrukturoinnin kestävyys, koska polttokennot vaativat korkeimmillaan noin 1000 °C käyttölämpötilan, joka aiheuttaa helposti kulumaa materiaaleissa. Siksi yleensä mitataan nanostrukturoinnin tehon lisäyksen lisäksi nanostrukturoinnin kulumista esimerkiksi sadan tunnin käytön jälkeen. Laskemalla lämpötila 400 – 700 °C:een vähentää kulumaa huomattavasti.

4.1 Anodin nanostrukturointi

Kiinteäoksidipolttokennon kokonaisreaktion rajoittavana tekijänä on katodilla tapahtuva hapen pelkistyminen, joten anodimateriaalien nanostrukturoimista ei ole tutkittu niin paljoa kuin katodin nanostrukturointia. Hyvänä esimerkkinä katodin tärkeydestä kokonaisresistanssin kannalta sekä anodin nanostrukturoinnista on Zhanin *et al.* tutkimus matalan lämpötilan kiinteäoksidipolttokennojen anodien nanostrukturoinnista [34]. He loivat ohuen 30 mikrometrin LGSM-elektrolyytin ja huokoisen LGSM-tuen anodille, joka täyttötekniikalla nanostrukturoitiin sisältämään nikkeliartikkelikerroksen. Katodina käytettiin $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$:a (LSCF). Kennoa testattiin 500 – 650 celsiusasteen lämpötilassa eri määrillä nikkeliä anodissa ja sitä kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (*Scanning Electron Microscope*, SEM), jotta nähtäisiin käytännössä nikkelin vaikutus anodiin. Tulokset anodin nanostrukturoinnista on koottu taulukkoon 2. Taulukossa oleva ASR (*Area Specific Resistance*) tarkoittaa resistanssia kerrottuna pinta-alalla ja TPB:n laskemiseen on oletettu partikkeleiden olevan puolipallon muotoisia.

Taulukko 2. Zhan *et al.* tuloksia anodin nanostrukturoinnista täyttötekniikalla 650 °C:ssa.

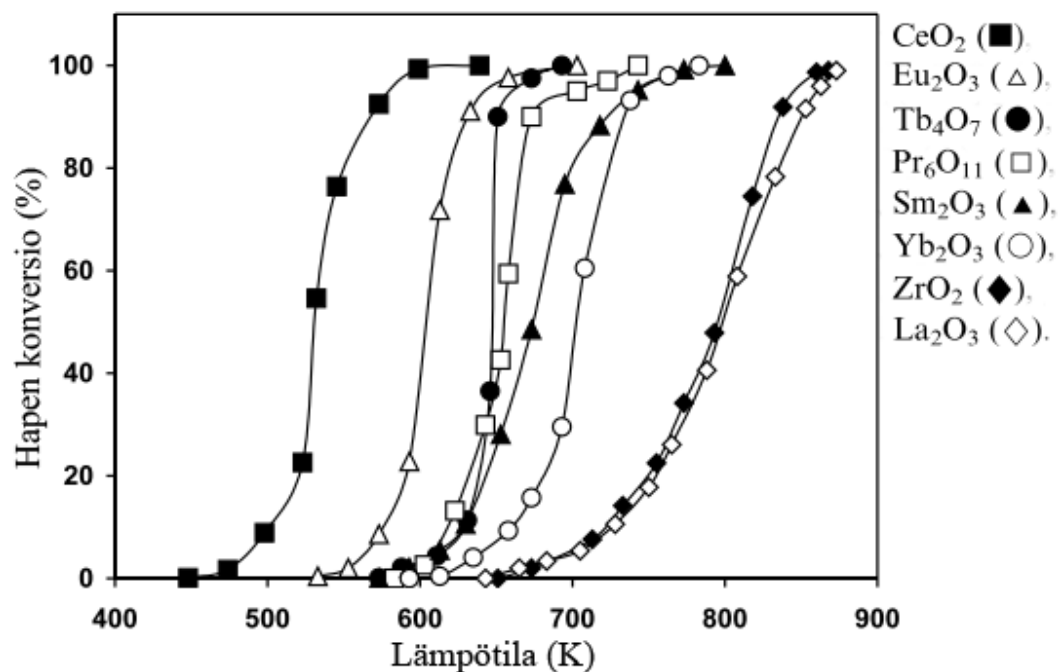
Ni (vol%)	TPB:n aktiivinen pinta-ala anodissa (μm^2)	Anodin ASR ($\Omega \text{ cm}^2$)
0,84	1,32	0,267
1,67	9,82	0,075
2,51	37,1	0,026

Anodiin liittyvien tulosten lisäksi artikkelissa todettiin, että isoimmalla anodin nikkelimäärällä katodi aiheutti 66 % kokonaisresistanssista ja tämä näkyi myös siinä, että 500, 550, 600 ja 650 °C lämpötiloilla kennon tehosiheys oli 0,16; 0,39; 0,77; ja 1,22 W/cm² käyttäen ilmaa hapettimena, mutta puhtaalla hapella päästiin 0,26; 0,75; 1,5 ja 2,2 W/cm² tehosiheyteen. Zhan *et al.* mukaan kennoa voisi vielä huomattavasti parantaa ohentamalla elektrolyytti 10 mikrometriin sekä vaihtamalla anodin LGSM-tuki esimerkiksi lantaanidoupattuun SrTiO₃:iin. Korroosion kestoa ei erikseen tutkittu, mutta 120 tunnin käytön jälkeen 600 °C:ssa elektrodeissa näkyi vain pientä kulumaa. Resistansseja voi verrata taulukon 3 esimerkkeihin.

Taulukko 3. Nanostrukturoitujen anodien polarisaatioresistansseja sekä tehosiheyksiä [12].

Nanopartikkelit	Runko	Suorituskyky
Pd (0,11 mg/cm ²)	Ni/GDC	0,6 Ω cm ² @ 700 °C
Pd (0,06 mg/cm ²)	(La _{0,7} Sr _{0,3})(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ /GDC	1,1 Ω cm ² @ 750 °C (CH ₄)
Sm _{0,2} Ce _{0,8} O ₂ (4 mg/cm ²)	Ni/YSZ	0,24 Ω cm ² @ 800 °C
GDC (4 mg/cm ²)	(La _{0,75} Sr _{0,25})(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃	0,44 Ω cm ² @ 800 °C (CH ₄)
GDC (4 mg/cm ²)	(La _{0,75} Sr _{0,25})(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃	0,12 Ω cm ² @ 800 °C
GDC (1,42 mg/cm ²)	Ni	1,29 Ω cm ² @ 800 °C (CH ₄)
Pd (0,36 - 0,46 mg/cm ²)	(La _{0,75} Sr _{0,25})(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ /YSZ	0,88 Ω cm ² @ 800 °C
Pd (0,36 - 0,46 mg/cm ²)	(La _{0,75} Sr _{0,25})(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ /YSZ	2,0 Ω cm ² @ 800 °C (CH ₄)
Pd (5 m-%) + CeO ₂ (5 m-%)	(La _{0,75} Sr _{0,25})(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ /YSZ	0,52 W/cm ² @ 700 °C
Pd (0,36 - 0,46 mg/cm ²)	(La _{0,75} Sr _{0,25})(Cr _{0,5} Mn _{0,5})O ₃ /YSZ	0,111 W/cm ² @ 800 °C (C ₂ H ₅ OH/ilma)

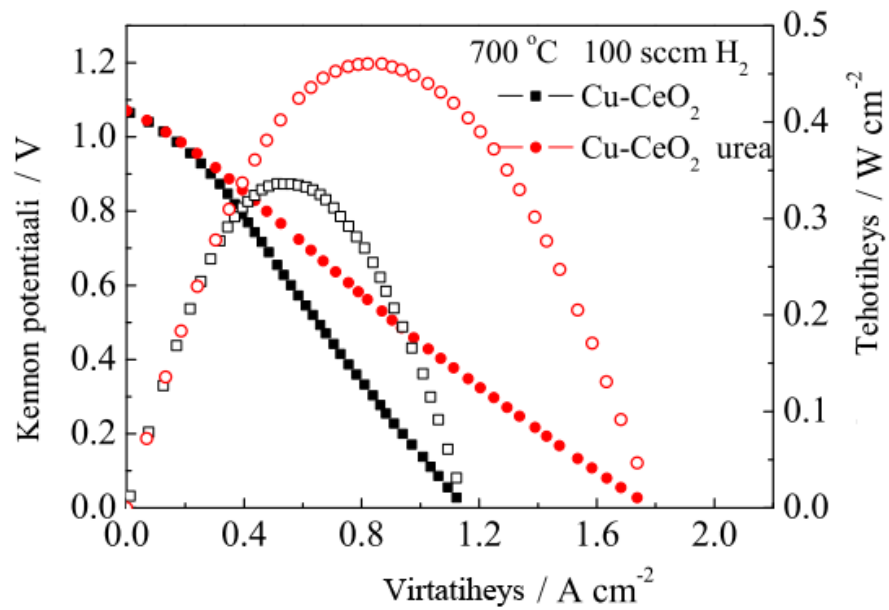
Nikkelianodin lisäksi tutkitaan paljon esimerkiksi kuparianodeja. McIntosh *et al.* tutkivat lantanoidien lisäämisen vaikutusta kupari-YSZ -anodiin [35]. Anodit luotiin lisäämällä kupari sekä lantanoidit täyttötekniikalla huokoiseen YSZ-runkoon niin, että anodit sisälsivät lantanoidia 10 massaprosenttia ja kuparia 20 massaprosenttia, jonka jälkeen kennojen suorituskykyä testattiin 700 °C:ssa ja niiden tehokkuutta butaanin hapettamisessa mitattiin eri lämpötiloissa, kuva 8.



Kuva 8. Eri lantanoidien vaikutus Cu-YSZ -anodilla tapahtuvaan butaanin hapetukseen [35].

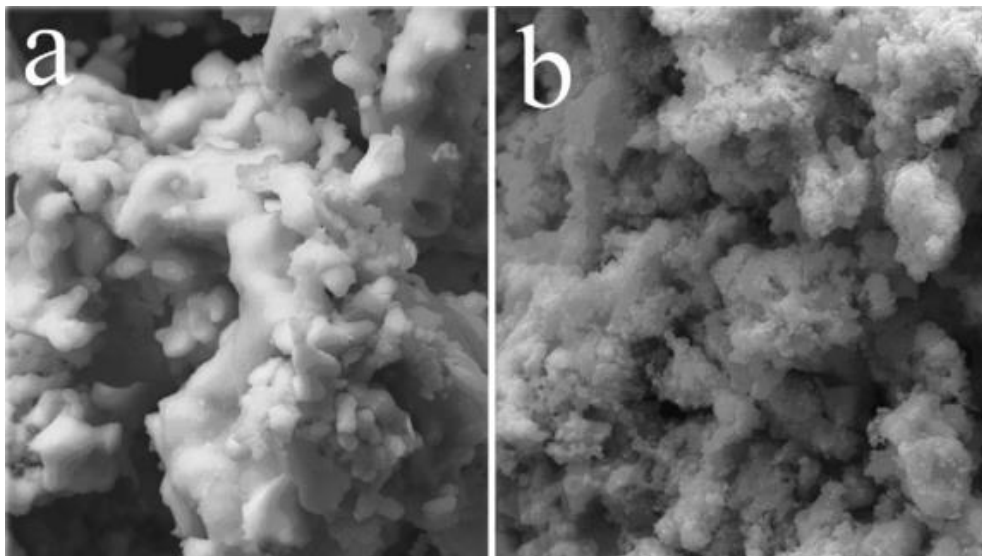
Cerium on kuvan mukaan lantanoideista selvästi paras butaanin hapetuksesta ja McIntosh *et al.* mukaan sillä saadaan anodille myös lantanoideista paras suorituskky. Ceriumin lisäksi Tb₄O₇, Eu₂O₃ ja Yb₂O₃ paransivat kupari-YSZ -anodin suorituskkyä, mutta huomattavasti vähemmän. Tutkimuksessa myös kokeiltiin doupata CeO₂ samariumilla (SDC), mutta se ei parantanut tehokkuutta.

Toisessa julkaisussa tutkittiin urean vaikutusta Cu-YSZ -anodiin sekä Cu-CeO₂-YSZ -anodiin [36]. Li *et al.* valmisti täyttötekniikalla kaksi Cu-YSZ ja Cu-CeO₂-YSZ -anodia, joista toiset sisälsivät ureaa ja toiset eivät. Elektrolyyttinä käytettiin YSZ:a ja katodina SDC-nanopartikkeleilla paranneltua LSM:ää. Eri anodien vaikutusta kennon suorituskkyyn mitattiin 700 °C:ssa ja tulokseksi saatiin muun muassa kuva 9.



Kuva 9. Urean vaikutus Cu-CeO₂-YSZ -anodin suorituskykyyn.

Kuvasta näkee, että polttokennon suorituskyky parani huomattavasti, kun anodille oli lisätty ureaa. Urealla oli samanlainen mutta hieman heikompi vaikutus myös Cu-YSZ -anodiin. Urean lisäämisen merkityksen nanostruktuurin kannalta näkee hyvin Li *et al.* ottamista SEM-kuvista, kuva 10: ureaa sisältävä b-kuva on a-kuvan sileisiin pintoihin verrattuna paljon karheamman ja huokoisemman näköinen.



Kuva 10. Urean vaikutus Cu-CeO₂-YSZ -anodin nanorakenteeseen. 10 tunnin käytön jälkeen 700 °C:ssa: A ilman ureaa, B urealla [36].

Klotz *et al.* tutki anodin funktionaalisen tason (AFL), eli elektrolyyttiä ja anodia yhdistävän osan, nanostrukturointia käänteisellä sähkövirralla [30]: He loivat sitä varten kennon, jossa oli nikkeli-YSZ -anodi, YSZ-elektrolyytti, LSCF-katodi sekä katodin ja elektrolyytin välissä kerros GDC:tä. Kennoa käytettiin 700 °C:ssa aluksi 155 tuntia, jonka jälkeen tehtiin ensimmäinen resistanssimittaus, 761 tunnin jälkeen tehtiin seuraava mittaus ja sen jälkeen polttokenno altistettiin RCT:lle neljä kertaa niin, että jokaisen RCT:n jälkeen tehtiin mittaus. RCT:t suoritettiin altistaen kenno 2 A/cm²-sähkövirralla 10 sekunnin ajaksi. Tulokset ovat taulukossa 3.

Taulukko 3. Klotz *et al.* anodin nanostrukturoinnin tuloksia RCT:llä.

Mittaus	Aika (h)	Ohminen resistanssi (mΩ)	Anodin polarisaatio (mΩ)	Katodin polarisaatio (mΩ)	AFL:n resistanssi (mΩ)	Kokonais-resistanssi (mΩ)	Kokonais-resistanssin muutos alkutilasta
1	155,3	178	114	95	285	494	-
2	761,1	176	114	109	312	535	9,3 %
3	761,8	185	114	112	251	477	-11,9 %
4	762,4	185	114	115	220	449	-22,7 %
5	763,1	182	114	120	200	434	-30,0 %
6	763,8	179	114	122	190	425	-33,4 %

Tuloksista huomaa, että RCT vaikutti vain anodin funktionaalisen osan resistanssiin, koska sekä anodin ja katodin kaasun polarisaatio pysyy suunnilleen vakiona, jos ei huomioi katodipuolen käyttökulumisesta johtuvaa resistanssin kasvua. RCT pienentää AFL:n resistanssia huomattavasti: ensimmäisellä kerralla jopa 20 % ja neljällä kerralla yhteensä 40 %. RCT:tä voi siis pitää hyvänä ja yksinkertaisena tapana nanostrukturoida kiinteäoksidipolttokennoa, ja jopa valmista ja asennettua kiinteäoksidipolttokennoa kenttäolosuhteissa. Klotz *et al.* tutkivat myöhemmin julkaistussa artikkelissaan tarkemmin RCT-menetelmän tehokkuuteen vaikuttavia parametreja ja huomasivat, että esimerkiksi ilmankosteuden on oltava väliltä 0,005 atm p_{H_2O} – 0,05 atm p_{H_2O} tai nanostrukturoitua välikerrosta ei muodostu ja että yhdellä 40 sekunnin RCT:llä päästiin parhaaseen tulokseen (21 % vähennys polarisaatioresistanssista) [31].

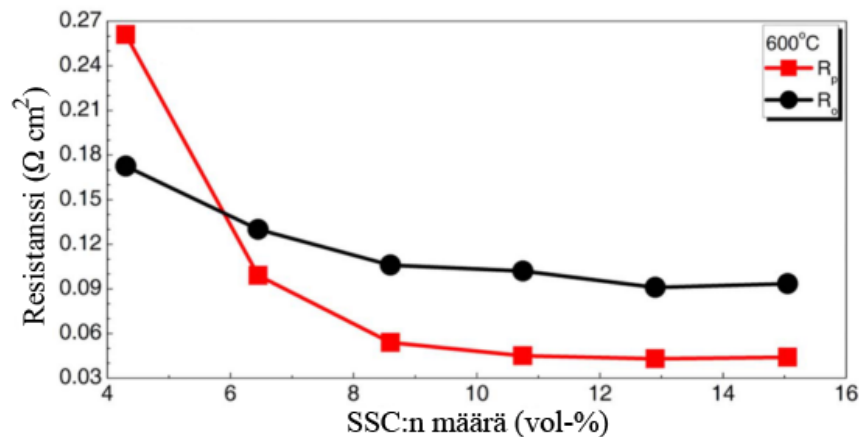
4.2 Katodin nanostrukturointi

Kuten kiinteäoksidipolttokennon materiaalit -kappaleesta selvisi, tutkitaan SOFC:n katodiksi lukuisia eri yhdisteitä. Esimerkiksi Chen *et al.* tutki YSZ-pohjaista katodia, johon luotiin LSCF:stä nanopartikkelikerros upottamalla huokoinen YSZ-materiaali LSCF:ää sisältävään liuokseen, käsittelemällä ultraäänellä 10 minuuttia, kuivaamalla ja sintraamalla tunnin 700 °C:ssa. Normaalisti LSCF-YSZ -yhdistelmää ei ole voitu käyttää, koska aineet muodostavat 900 °C:ssa resistiivisiä yhdisteitä ja aineilla ovat toisistaan poikkeavat lämpölaajenemiskertoimet, mutta tällä poikkeavalla tekniikalla seoksen käyttäminen onnistuu. Katodin polarisaatioresistanssi mitattiin ja tulokseksi saatiin: 0,539; 0,218; 0,089 ja 0,047 $\Omega \text{ cm}^2$ kun lämpötilat olivat 600, 650, 700 ja 750 °C. Artikkelissa verrattiin tuloksia puhtaaseen LSCF-katodiin sekä LSCF-GDC -katodiin, joilla on eri tutkimuksissa saatu 700 °C:ssa tuloksia 0,745 – 0,07 $\Omega \text{ cm}^2$, joihin verrattuna tuloksia pidettiin hyvänä. Lisää vertailukohtia on taulukossa 4.

Taulukko 4. Nanostrukturoitujen katodiseoksien polarisaatioresistansseja sekä tehotiheyksiä [12].

Nanopartikkelit	Runko	Suorituskyky
Pd (1,8 mg/cm ²)	LSM/YSZ	0,9 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 600 °C
Pd (1,2 mg/cm ²)	LSCF	2,9 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 600 °C
GDC (1,5 mg/cm ²)	LSCF	1,6 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 600 °C
LSM (2 mg/cm ²)	YSZ	1,6 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 600 °C
LSCF (1,1 mg/cm ²)	YSZ	0,54 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 600 °C
LSCF (12,5 vol-%)	GDC	0,25 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 600 °C
La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃ (55 m-%)	SDC	0,36 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 600 °C
Sm _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃	LSM/YSZ	8,5 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 600 °C
GDC (5,8 mg/cm ²)	LSM	0,21 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 700 °C
Pd (1,4 mg/cm ²)	YSZ	0,22 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 700 °C
BSCF (1,8 mg/cm ²)	LSM	1,3 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 700 °C
Y _{0,5} Bi _{1,5} O ₃ (50 m-%)	LSM	0,14 $\Omega \text{ cm}^2$ @ 700 °C
Ag	LSCF/GDC	0,98 W/cm ² @ 600 °C
La _{0,6} Sr _{0,4} CoO ₃ (30 vol-%)	YSZ	2,1 W/cm ² @ 800 °C

Han *et al.* pääsivät todella hyviin tuloksiin kennollaan, jossa katodina toimi tarkkelyksen avulla huokoiseksi luotu LSGM, joka täytettiin SSC-pinnoitteella [37]. Aluksi he määrittivät, kuinka suurella tilavuusprosentilla LSGM-katodia kannattaa täyttää, kuva 11, ja tämän jälkeen valmistsivat kokonaisen polttokennon tehotiheyden määrittämistä varten.



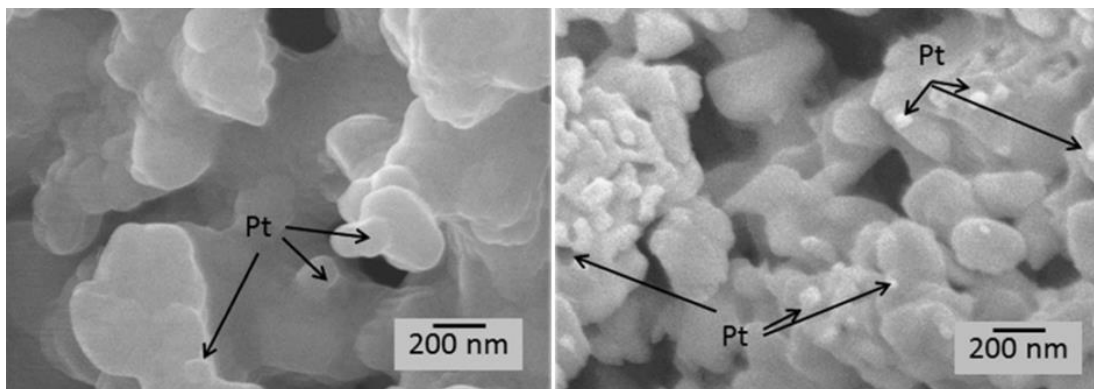
Kuva 11. Ohminen resistanssi R_o ja katodin polarisaatioresistanssi R_p SSC:n tilavuusprosentin suhteen LSGM-katodissa

Kuten kuvasta 11 näkee, resistanssit ovat alhaisimmillaan noin 12,9 vol-%, jota korkeammassa määrässä ohminen resistanssi kasvaa. Polarisaation aiheuttama resistanssi 600 °C:ssa parhaimmalla 12,9 vol-% SSC:n määrällä on vain 0,043 Ω cm², joka on paljon alhaisempi kuin esimerkiksi taulukon 4 tulosten resistanssit. Nanostrukturointi osoittautui myös kestäväksi: 100 tunnin käytön aikana 550 °C:ssa polarisaatioresistanssi pysyi likimain vakiona. Tehotiheyden laskemista varten katodin lisäksi valmistettiin 15 μm paksu LSGM-elektrolyytti ja nikkelin täytetty LSGM-katodi, jolla myös oli erinomainen 0,026 polarisaatioresistanssi kostealla vetykaasulla käytettäessä 650 °C:ssa. Kennolla päästiin 650 °C:ssa pieneen 0,17 Ω cm² ASR:ään ja maksimaaliset tehotiheydet olivat 0,47; 0,91; 1,46 ja 2,02 W/cm² 500, 550, 600 ja 650 °C:een lämpötiloissa. Han *et al.* luomalla anodin sekä katodin puolelta nanostrukturoidulla polttokennolla päästiin alle 600 °C:een lämpötilassa jo noin yhden watin tehotiheyteen, jota voi pitää loistavana tuloksena alhaisen lämpötilan kiinteäoksidipolttokennojen kannalta.

Gandavarapu *et al.* tutkivat katodin huokoisuutta parantavaa menetelmää, jossa katodi vaahdotetaan suoraan elektrolyytin päälle ja tämän jälkeen täytetään nanopartikkeleilla [38]. Elektrolyytinä käytettiin 110 μm paksua YSZ:a, johon oli luotu 10 μm paksuinen katodin funktionaalinen osa GDC:tä. Anodina toimi nikkeli-GDC -seos ja katodina toimi LSCF. Tutkimuksessa verrattiin vaahdotusmenetelmällä luodun sekä normaalisti valmistetun katodin eroavaisuuksia sellaisenaan sekä nanostrukturoituna käyttäen täyttötekniikkaa ja platinapartikkileitä. Vaahdotus toteutettiin lisäämällä valmistusvaiheessa LSCF-jauheen joukkoon polyuretaanin esiasteita ja printtaamalla yhdiste katodin funktionaalisen osan päälle argon-ilmakehässä. Tämän jälkeen katodi altistetaan ilmalle ja se vaahdotuu. Katodi kiinnitettiin elektrolyyttiin samoin tavoin kuin referenssinä toimiva vaahdottomaton katodi, sintraamalla 1150 celsiusasteessa tunnin verran, ja molemmat katodit pinnoitettiin viiden massaprosentin verran platinapartikkeleilla. Kumpaakin katodia kuvattiin SEM:llä, kuva 12, jotta pystyttäisiin arvioimaan huokoisuutta ja huokoisten kokoa, sekä kummallekin kennolle suoritettiin 800 °C:een lämpötilassa jännite-, virta- ja tehomittaukset. Tulokset ovat kerätty taulukkoon 5.

Taulukko 5. Gandavarapu *et al.* tuloksia vaahdotusmenetelmästä.

	Hukoisuus (%)	Huokoisten koko (μm^2)	Teho (mW/cm^2)	ASR ($\Omega \text{ cm}^2$)
Vaahdotettu katodi	46,5	15,9	514	0,52
Referenssi katodi	43,1	7,9	360	0,73
Nanostrukturoitu vaahdotettu katodi	-	-	593	0,46
Nanostrukturoitu referenssi katodi	-	-	390	0,71



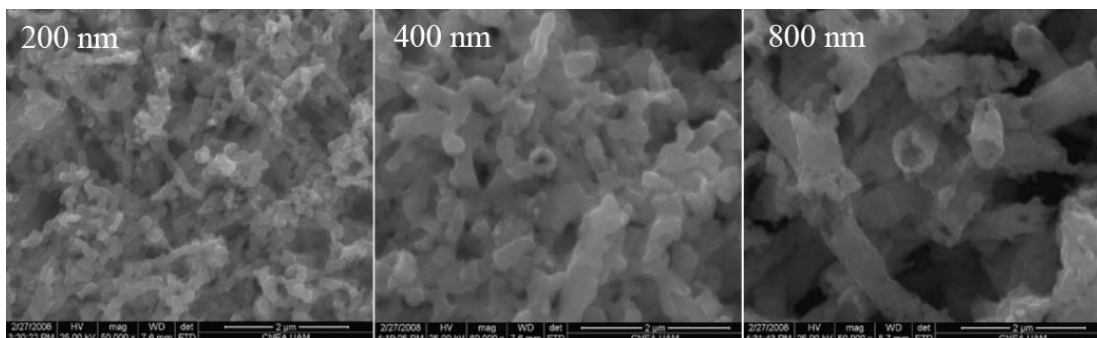
Kuva 12. SEM-kuvat vaahdotuksen vaikutuksesta LSCF-katodin nanostruktuuriin. Vasemmalla normaali platinakäsitelty LSCF-katodi ja oikealla vaahdotettu.

Tuloksista näkee, että vaahdotustekniikka kasvattaa katodin huokoisuutta sekä huokoisten kokoa, jonka myötä myös TPB ja teho kasvavat huomattavasti: Tehotiheys kasvoi 43 % pelkästään sillä, että katodimateriaaliin lisättiin polyuretaanin esiasteita, annettiin reagoida ilman kanssa ja vaahdottua. Huokoisten koon kasvaminen korreloi hyvin tehon kasvamisen kanssa: huokoisten koon kaksinkertaistuessa teho suunnilleen puolitoistakertaistuu. Artikkelista lisäksi selvisi, että platinan lisääminen vaahdotettuun katodiin kasvattaa tehotiheyttä enemmän kuin sen lisääminen referenssikatodiin (7,7 % referenssillä ja 14 % vaahdotetulla katodilla), joka selviää myös hyvin kuvasta 12, jossa vaahdotetussa katodissa näkyy selvästi enemmän platinapartikkeleita. Materiaalin huokoisuudella on siis suuri vaikutus nanostruktuurinnin toimivuuteenkin.

Nanoteknologian kehitys on tuonut nanoputket myös polttokennoihin. Bellino et al. tutki kobaltiitteihin perustuvia nanoputkia kiinteäoksidipolttokennon katodin nanostruktuurina[39]. He loivat $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CoO}_3$ -nanoputket (LSCO) käyttämällä kaupallisia polykarbonaatti membraaneja 800 nm:n huokoiskoolla. Tarkempi rakennetutkimus paljasti, että nanoputkilla oli noin 20 nm kristalliittikoko ja $43 \text{ m}^2/\text{g}$ pinta-ala, joten niiden uskottiin olevan sopivia nanostruktuurointiin. Nanoputket maalattiin SDC-katodin pinnoille ja sintrattiin kiinni. Tulokset vaihtelivat hieman sintraustavasta ja nanoputkimaalin nanoputkipitoisuudesta, mutta parhaimpaan

tulokseen, $0,21 \text{ } \Omega \text{ cm}^2 @ 700 \text{ } ^\circ\text{C}$, päästiin 1:2 katodia sekä nanoputkimaalia ja sintraamalla $1100 \text{ } ^\circ\text{C}$:ssa yhden minuutin.

Pitkälti sama tutkijaryhmä julkaisi toisen artikkelin kobaltiittinanonputkista ja niiden valmistamista, jossa keskityttiin enemmän nanoputkien valmistus- ja kiinnitystavan optimointiin [32]. Nanoputket ja kenno luotiin samalla tavalla kuin Bellino et al., mutta 800 nanometrin huokoiskoon membraanin lisäksi käytettiin 100, 200 ja 400 nanometrin kokoja. Kaikki katodit valmistettiin samalla 1:2 -suhteella käyttäen eri sintrauslämpötiloja ja -aikoja, katoideista otettiin SEM-kuvia (kuva 13) tarkempiin analyysihin sekä katodeista mitattiin resistanssi. Parhaimpaan $0,19 \pm 0,01 \text{ } \Omega \text{ cm}^2 @ 700 \text{ } ^\circ\text{C}$ -tulokseen päästiin pienimmällä 100 nanometrin nanoputkikoolla ja hitaalla tunnin $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$:een sintrauksella, mutta kaikilla katodeilla päästiin hyvään suorituskyykyyn. SEM-kuvat osoittavat, että 100 nanometrin huokoiskoolla luodut nanoputket eivät enää olleet ollenkaan putkimaisia, mutta olivat luoneet erittäin huokoisen pesusienimäisen nanostrukturoinnin. 200 nanometrin nanoputket olivat muuttuneet sauvamaisiksi ja sitä isommat olivat pysyneet ainakin osittain onttoina. Nanostrukturointi oli kohtalaisen kestävä: resistanssi kasvoi noin 5 % päivässä sadan tunnin käytön jälkeen $700 \text{ } ^\circ\text{C}$:ssa ja nanostrukturointi oli vielä selvästi nähtävissä SEM-kuvista 500 tunnin jälkeen. Molempien tutkimuksien mukaan nanoputkia voi pitää hyvänä nanostrukturointimenetelmänä, mutta lisää tutkimusta eri materiaaleista ja valmistusmenetelmistä tarvitaan.



Kuva 13. SEM-kuvat eri huokoiskoilla luoduista nanoputki-nanostrukturoinneista tunnin sintrauksen jälkeen $1000 \text{ } ^\circ\text{C}$:ssa.

4.3 Elektrolyytin nanostrukturointi

Elektrolyyttien nanostrukturoinnista ei ole julkaistu kovin montaa tutkimusta, koska huokoisuus tai nanopinnoite ei auta elektrolyyttiä pelkistyneiden happiatomien siirrossa kuin elektrodien ja elektrolyytin rajapinnoilla. Elektrolyyttejä on kuitenkin nanostrukturoitu sen takia, että niiden pinnalle luodusta elektrodista tulee silloin myös nanostrukturoitu. Esimerkiksi Chao *et al.* loivat kolmiulotteisesti nanostrukturoidun YSZ-elektrolyytin ALD:llä nanolitografialla luodun silikonipinnan päälle [14]. Tämän jälkeen silikoni poistettiin ja elektrolyytti päällystettiin molemmilta puolilta platinalla luoden polttokennon elektrodit. Kennoa analysoitiin SEM:llä, kuva 5, ja saatiin selville, että kolmiulotteinen rakenne oli muodostunut sivuiltaan ja korkeudeltaan 800 nanometrin pituisista pyramideista, joiden ansiosta pinta-ala kasvoi noin kaksinkertaiseksi pelkkään planaariseen tasoon verrattuna. Elektrolyytin lopullinen paksuus oli 80 nanometriä ja elektrodien 60 nanometriä. Tulokseksi virta- ja jännitemittauksista saatiin taulukkoon 6 kootut tulokset.

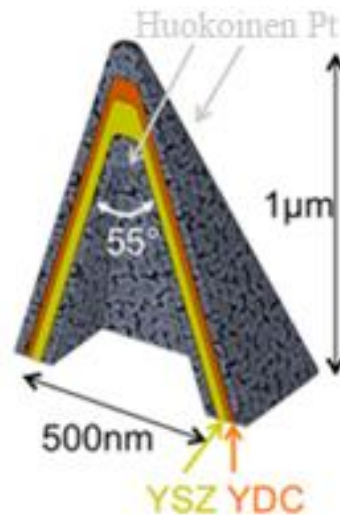
Taulukko 6. Chao *et al.* luoman nanostrukturoidun kennon ja referenssi kennon tehotehiheydet eri lämpötiloissa.

Elektrolyytti	Tehotehiheys @ 400 °C	Tehotehiheys @ 450 °C	Tehotehiheys @ 500 °C
Nanostrukturoitu	0,36 W/cm ²	0,82 W/cm ²	1,34 W/cm ²
Kuvioimaton	0,24W/cm ²	0,56 W/cm ²	0,90 W/cm ²

Polttokennolla päästiin erittäin hyviin tuloksiin, mutta on parempi huomioda nanostrukturoinnin vaikutus: verrattuna referenssikatodiin nanostrukturointi nosti polttokennon tehon noin puolitoistakertaiseksi kaikissa lämpötiloissa, koska elektrolyytin ja elektrodin välinen kontaktipinta kasvoi. Platina on materiaalina kallis ja epäkestävä, sillä molempien kennojen suorituskyky putosi 80 %:lla tunnin käytön jälkeen 500 °C:ssa platinapartikkeleiden yhdistymisen myötä, mutta menetelmänä ALD:n ja NSL:n yhdistäminen vaikuttaa erittäin käyttökelpoiselta.

Samaa nanostrukturointimenetelmää tutkivat myös An *et al.* artikkelissaan, jossa he väittävät luoneensa siihen mennessä, 2013, tehokkaimman alle 500 °C:ssa toimivan

kiinteäoksidi polttokennon [29]. Polttokenno luotiin muuten samalla tavalla kuin Chao *et al.*, mutta YSZ-elektrolyytin ja platinakatodin väliin luotiin lisäksi pulssitetun laserin avulla ohut kerros yttriumilla dopattua ceriumia (YDC), joka laski polarisaatioresistanssia noin 35 %. Kuvassa 14 on hahmotelma yksittäisen pyramidin poikkileikkauksesta.



Kuva 14. Poikkileikkaus An *et al.* polttokennon rakenteen yksittäisestä pyramidista.

Polttokennolla päästiin 450, 400 ja 360 °C:een lämpötiloissa 1,30; 0,54 ja 0,20 W/cm² tehotiheyksiin, jotka ovat parhaat löytämäni tehotiheydet kyseisille lämpötiloille kiinteäoksidi polttokennolla. Polttokenno kärsi samoista ongelmista korroosion kanssa kuin Chao *et al.* kenno: kolmen tunnin 400 °C:een käytön jälkeen tehotiheys oli pudonnut noin 0,35 W/cm².

5 Yhteenveto

Polttokennot ovat kohta jo 200 vuotta vanha keksintö, mutta ne eivät ole siltikään kovin merkittävässä osassa maailman energiantuotannossa. Nyt näyttää kuitenkin siltä, että muutos olisi tapahtumassa: Polttokennoteknologia on kehittynyt niin pitkälle, että autoja, voimalaitoksia ja jopa kuluttajaelektroniikkaa voi luoda polttokennoilla toimiviksi. Yksi tärkeä syy tähän on kehittynyt materiaalitekniikka,

joka on nostanut polttokennojen tutkimisen uuteen suosioon. Viimeisen kymmenen vuoden aikana on erityisesti yleistynyt polttokennojen nanostrukturoinnin ja sen vaikutuksien tutkiminen, mihin myös tämä kandityö keskittyi kiinteäoksidi-polttokennojen osalta.

Tulokset nanostrukturoinnista ja sen ansiosta kasvaneista reaktiopinta-aloista ovat selkeitä: Oli nanostrukturoinnin kohteena anodi, katodi tai elektrolyytti, niin resistanssit pienenivät ja tehotiheydet kasvoivat huomattavasti. Yhdistämällä useita nanostrukturointi-tekniikoita sekä uusimpia materiaaleja päästiin kiinteäoksidipolttokennon käyttölämpötiloissa noin 500 °C:seen tehojen pysyessä samalla tasolla kuin perinteisillä materiaaleilla ja tekniikoilla valmistetuissa kiinteäoksidipolttokennoissa noin 800 °C:ssa. Trendinä näytti olevan esimerkiksi Chao *et al.* ja Gandavarapu *et al.* perusteella, että nanostrukturoinnin kasvattaessa pinta-alan kaksinkertaiseksi kiinteäoksidipolttokennon teho puolitoistakertaistui. Nanostrukturoinnissa on vielä ongelma, että se ei yleensä kestä kovin hyvin pitkää käyttöä korkeassa lämpötilassa, mutta pinnoitteilla, alemmilla käyttölämpötiloilla, uusilla materiaaleilla ja nanostrukturointimenetelmillä tämäkin ongelma voidaan toivottavasti ratkaista.

Itse uskon kiinteäoksidipolttokennojen ja muiden polttokennojen yleistyvän tulevaisuudessa. Nanostrukturoinnilla ja materiaalivalinnoilla pystyi parantamaan kennon tehokkuutta niin paljon jo tänä päivänä, että tulevaisuuden materiaaleilla ja tekniikoilla päästään todella tehokkaisiin polttokennoihin, joilla todennäköisesti korvataan öljyn vähentyessä ja ympäristöystävällisyyden tärkeyden kasvaessa perinteiset polttomoottorit. Mielestäni suurimpia ongelmia polttokennojen yleistymiselle ovat polttokennon polttoaineen, vedyn tai muun kaasun, varastointi esimerkiksi autoissa ja tehokkaan polttokennon rakentamisen kalleus, mutta uskon ratkaisun näihinkin ongelmiin löytyvän.

6 Läheteet

- [1] J. Larminie and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd ed. West Sussex, England: John Wiley & Sons, Ltd, 2003.
- [2] K. Huang and J. Goodenough, *Solid oxide fuel cell technology: principles, performance and operations*. Woodhead Publishing Limited, 2009, p. 324.
- [3] U.S. Department of Energy's Fuel Cell Technologies Office, "Fuel cell technologies market report 2012. October 2013"
- [4] O. Ernvall, "Fuel cells utilised to produce electricity from process industry by-product hydrogen," 2014. [Online]. Available: <http://phys.org/news/2014-06-fuel-cells-utilised-electricity-industry.html>. [Accessed: 07-Jul-2014].
- [5] S. James, "Microsoft Exploring Fuel Cell-Powered Datacenters via the Server Rack," *November 12*, 2013. [Online]. Available: <http://www.globalfoundationservices.com/posts/2013/november/12/microsoft-exploring-fuel-cell-powered-datacenters-via-the-server-rack.aspx>.
- [6] Toyota, "Toyota Reveals Exterior, Japan Price of Fuel Cell Sedan," *Jun. 25*, 2014. [Online]. Available: <http://newsroom.toyota.co.jp/en/detail/3286486/>. [Accessed: 07-Jul-2014].
- [7] M. K. Debe, "Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells," *Nature*, vol. 486, no. 7401, pp. 43–51, 2012.
- [8] A. J. Jacobson, "Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 660–674, 2010.
- [9] H. Peters and H. Möbius, "Verfahren zur Gasanalyse bei erhöhten Temperaturen mit Hilfe galvanischer Fest- elektrolytelemente," DDR-P 21673, 1961.

- [10] K. Huang and J. B. Goodenough, *Solid Oxide Fuel Cell Technology: Principles, Performance and Operations*. Woodhead Publishing Limited, 2009, p. 324.
- [11] S. C. Singhal and K. Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Bodmin, Cornwall: Elsevier Ltd, 2003, p. 393.
- [12] S. P. Jiang, "Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 1, pp. 449–470, 2012.
- [13] S. Singhal, "Advances in solid oxide fuel cell technology," *Solid State Ionics*, vol. 135, no. 1–4, pp. 305–313, 2000.
- [14] C.-C. Chao, C.-M. Hsu, Y. Cui, and F. B. Prinz, "Improved solid oxide fuel cell performance with nanostructured electrolytes," *ACS Nano*, vol. 5, no. 7, pp. 5692–6, 2011.
- [15] Z. Jiang, C. Xia, and F. Chen, "Nano-structured composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells via an infiltration/impregnation technique," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 11, pp. 3595–3605, 2010.
- [16] S. P. Jiang and S. H. Chan, "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 14, pp. 4405–4439, 2004.
- [17] G. Abbas and R. Raza, "Electrochemical study of nanostructured electrode for low-temperature solid oxide fuel cell (LTSOFC)," *Int. J. Energy Res.*, no. 2013, pp. 518–523, 2014.
- [18] S. Singhal, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications," *Solid State Ionics*, vol. 152–153, pp. 405–410, 2002.
- [19] L. K. C. Tse, S. Wilkins, N. McGlashan, B. Urban, and R. Martinez-Botas, "Solid oxide fuel cell/gas turbine trigeneration system for marine applications," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 3149–3162, 2011.

- [20] N. Minh, "Solid oxide fuel cell technology - features and applications," *Solid State Ionics*, vol. 174, no. 1–4, pp. 271–277, 2004.
- [21] M. Cassir, A. Ringuedé, and L. Niinistö, "Input of atomic layer deposition for solid oxide fuel cell applications," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 41, p. 8987, 2010.
- [22] Y. Zhang, Q. Sun, C. Xia, and M. Ni, "Geometric Properties of Nanostructured Solid Oxide Fuel Cell Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 3, pp. F278–F289, 2013.
- [23] D. Kennouche, Y. -c. K. Chen-Wiegar, J. S. Cronin, J. Wang, and S. a. Barnett, "Three-Dimensional Microstructural Evolution of Ni-Yttria-Stabilized Zirconia Solid Oxide Fuel Cell Anodes At Elevated Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 11, pp. F1293–F1304, 2013.
- [24] E. D. Wachsman and K. T. Lee, "Lowering the temperature of solid oxide fuel cells," *Science*, vol. 334, no. 6058, pp. 935–9, 2011.
- [25] A. Ñ. Ansar, D. Soysal, and G. Schiller, "Nanostructured functional layers for solid oxide fuel cells," *Int. J. Energy Res.*, vol. 33, no. September, pp. 1191–1202, 2009.
- [26] S. B. Adler, "Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4791–843, 2004.
- [27] Y. Liu, S. Zha, and M. Liu, "Novel Nanostructured Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Combustion Chemical Vapor Deposition (CVD)," *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 256–260, 2004.
- [28] Y. Gong, D. Palacio, X. Song, R. L. Patel, X. Liang, X. Zhao, J. B. Goodenough, and K. Huang, "Stabilizing nanostructured solid oxide fuel cell cathode with atomic layer deposition," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 4340–5, 2013.
- [29] J. An, Y. Kim, J. Park, T. Gür, and F. Prinz, "Three-Dimensional Nanostructured Bilayer Solid Oxide Fuel Cell with 1.3 W/cm² at 450° C," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 4551–5, 2013.

- [30] D. Klotz, B. Butz, a. Leonide, J. Hayd, D. Gerthsen, and E. Ivers-Tiffée, "Performance Enhancement of SOFC Anode Through Electrochemically Induced Ni/YSZ Nanostructures," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, no. 6, p. B587, 2011.
- [31] D. Klotz, J. Szasz, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, "Nano-Structuring of SOFC Anodes by Reverse Current Treatment," *ECS Trans.*, vol. 45, no. 1, pp. 241–249, 2012.
- [32] J. Sacanell, a. G. Leyva, M. G. Bellino, and D. G. Lamas, "Nanotubes of rare earth cobalt oxides for cathodes of intermediate-temperature solid oxide fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 7, pp. 1786–1792, 2010.
- [33] C. W. Tanner, K.-Z. Fung, and A. V. Virkar, "The Effect Of Porous Composite Electrode Structure on Solid Oxide Fuel Cell Performance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 1, pp. 21–30, 1997.
- [34] Z. Zhan, D. M. Bierschenk, J. S. Cronin, and S. a Barnett, "A reduced temperature solid oxide fuel cell with nanostructured anodes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, p. 3951, 2011.
- [35] S. McIntosh, J. Vohs, and R. Gorte, "An examination of lanthanide additives on the performance of Cu–YSZ cermet anodes," *Electrochim. Acta*, vol. 47, pp. 3815–3821, 2002.
- [36] W. Li, Z. Lü, X. Zhu, B. Guan, B. Wei, C. Guan, and W. Su, "Effect of adding urea on performance of Cu/CeO₂/yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells prepared by impregnation method," *Electrochim. Acta*, vol. 56, no. 5, pp. 2230–2236, 2011.
- [37] Da Han, X. Liu, F. Zeng, J. Qian, T. Wu, and Z. Zhan, "A micro-nano porous oxide hybrid for efficient oxygen reduction in reduced-temperature solid oxide fuel cells," *Sci. Rep.*, vol. 2, p. 462, 2012.
- [38] S. R. Gandavarapu, K. Sabolsky, K. Gerdes, and E. M. Sabolsky, "Direct foamed and nano-catalyst impregnated solid-oxide fuel cell (SOFC) cathodes," *Mater. Lett.*, vol. 95, pp. 131–134, 2013.
- [39] M. G. Bellino, J. G. Sacanell, D. G. Lamas, A. G. Leyva, and N. E. W. de Reca, "High-performance solid-oxide fuel cell cathodes based

on cobaltite nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 11, pp. 3066–7, 2007.